

อิทธิพลของแก๊สไนโตรเจนต่อคุณสมบัติของสี ความแข็ง และการกัดกร่อน  
ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอน  
สเป็คเตอริง

THE INFLUENCE OF N<sub>2</sub> GAS PRESSURE ON COLOUR, HARDNESS  
AND CORROSION PROPERTIES OF TIN THIN FILMS BY DC  
REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2015-SC-7-030-057

อิทธิพลของแก๊สไนโตรเจนต่อคุณสมบัติของสี ความแข็ง และการกัดกร่อน  
ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอน  
สปีดเตอริง

THE INFLUENCE OF N<sub>2</sub> GAS PRESSURE ON COLOUR, HARDNESS  
AND CORROSION PROPERTIES OF TIN THIN FILMS BY DC  
REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING



ปิตินนุช นิมนวล  
PISITPAT NIMNUAL

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2558

KMITL-2015-SC-7-030-057

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THE INFLUENCE OF N<sub>2</sub> GAS PRESSURE ON COLOUR, HARDNESS  
AND CORROSION PROPERTIES OF TIN THIN FILMS BY DC  
REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
2015

KMITL-2015-SC-7-030-057

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

FACULTY OF SCIENCE

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

“อิทธิพลของแก๊สไนโตรเจนต่อคุณสมบัติของสี ความแข็ง และการกัดกร่อน  
ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอน  
สปีดเตอริง”

“THE INFLUENCE OF N<sub>2</sub> GAS PRESSURE ON COLOUR, HARDNESS  
AND CORROSION PROPERTIES OF TIN THIN FILMS BY DC  
REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING”

ชื่อนักศึกษา

นายพิสิษฐพัชญ์ นิมนวล

รหัสประจำตัว

56605085

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

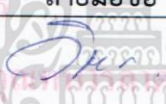

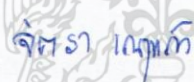

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.อาภาภรณ์ สกฤการะเวก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รศ.วิชาญ เตชิตธีระ ประธานกรรมการ	
ผศ.ดร.ภัทธียา ดำรงค์ศักดิ์ อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง)	
ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอกสถาบันฯ	
ดร.อาภาภรณ์ สกฤการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	
ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 31 สิงหาคม พ.ศ. 2558 เวลา 09.00 – 12.00 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 ชั้น 3 อาคารจุฬารามวลัยลักษณ์ 1

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว



(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุชนิ ธนะบริพัฒน์)  
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น และผู้ซึ่งให้หรือรับจะสงวนนี้ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วันที่ 20 เดือน สิงหาคม พ.ศ. 58

หัวข้อวิทยานิพนธ์	อิทธิพลของแก๊สไนโตรเจนต่อคุณสมบัติของสี ความแข็ง และการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีอี แอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง
ชื่อนักศึกษา	พิสิษฐพัชญ์ นิมนวล
รหัสประจำตัว	56605085
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.อาภาภรณ์ สกุกการะเวก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

### บทคัดย่อ

การเคลือบฟิล์มบางเป็นเทคนิคการพัฒนาพื้นผิวที่สำคัญสำหรับการป้องกันและการตกแต่งพื้นผิว ในวัสดุส่วนใหญ่ที่มีอยู่ฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) เป็นตัวเลือกหนึ่งที่ดีเนื่องจากมีสีทองและความต้านทานเชิงกล นอกจากนี้ยังมีความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เป็นส่วนที่พิจารณาเพื่อทำให้สามารถยืดอายุการใช้งานในสภาพแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม ในงานวิจัยนี้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ถูกเคลือบลงบนวัสดุรองรับซิลิกอน (Si (100)) และสแตนเลส (SS316L) พื้นที่มีขนาด  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  โดยเทคนิควิธีดีซีอีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อทำศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่อคุณสมบัติฟิล์มบางที่เคลือบ เช่น โครงสร้างของผลึก, ลักษณะพื้นผิว, คุณสมบัติเชิงกล, สีและการกัดกร่อน พบว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีระนาบโดเด่นที่ (200) สีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์จะเปลี่ยนจากสีเหลืองน้ำตาลเป็นสีเหลืองทองโดยการเพิ่มอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มบางที่เคลือบได้จะมีพื้นผิวเรียบเมื่อเพิ่มอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อน ( $i_{\text{corr}}$ ) โดยได้จากการทดสอบมาตรฐานการกัดกร่อนในสารละลายเหงื่อเทียมมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากัดกร่อนอยู่ในช่วง  $0.05\text{-}3.79 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  และความต้านทานโพลาไรเซชัน (Polarization resistance,  $E_{\text{corr}}$ ) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น ค่าความแข็งสูงสุดของฟิล์มที่เคลือบได้ประมาณ 40 GPa มีค่าความยืดหยุ่นประมาณ 340 GPa สรุปได้ว่าอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนมีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์ม ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์เคลือบตกแต่งเครื่องประดับ

**คำสำคัญ :** ไทเทเนียมไนไตรด์, ดีซีอีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง, การกัดกร่อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	THE INFLUENCE OF N <sub>2</sub> GAS PRESSURE ON COLOUR, HARDNESS AND CORROSION PROPERTIES OF TIN THIN FILMS BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING
<b>Student Name</b>	PISITPAT NIMNUAL
<b>Student ID</b>	56605085
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Department</b>	Applied physics
<b>Year</b>	2015
<b>Thesis Advisor</b>	Dr. Aparpon Sakulkalavek
<b>Thesis Co-advisor</b>	Dr. Rachsak Sakdanuphab

### Abstract

Thin film coating is an important surface development technique for protective and decoration surface. Among the available materials, titanium nitride (TiN) film is a good candidate due to its golden color and mechanical resistance. In addition, the corrosion resistance of TiN films is mainly considered in order to extend the life time in unsuitable environment. In this work, the TiN thin films were deposited on Si(100) and stainless (SS316L) substrates with the dimension of 3x3 cm<sup>2</sup> by dc reactive magnetron sputtering technique. The effects of N<sub>2</sub> partial pressure (P<sub>N2</sub>) on the deposited film properties such as structural, surface morphological, mechanical, colour and corrosion properties were investigated. It was found that the crystal structure of the TiN films exhibit the (200) preferred orientation. The color of TiN films change from brown-yellow to gold-yellow colors by increasing of N<sub>2</sub> partial pressure. The deposited films show smooth surface when the N<sub>2</sub> partial pressure was increased. The corrosion current density (i<sub>corr</sub>) obtained by standard corrosion tests in artificial sweat solution is in the range of 0.05-3.79 μA/cm<sup>2</sup> and the polarization resistance (E<sub>corr</sub>) increased with increasing of N<sub>2</sub> partial pressure. The highest hardness of the deposited film was about 40 GPa with the elastic modulus of 340 GPa. In conclusion, the N<sub>2</sub> partial pressure obviously affects on physical properties and corrosion resistance of the films. The optimized condition to deposit the film for decorative application was obtained.

**Keywords :** Titanium nitride, dc reactive magnetron sputtering, corrosion

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีได้ด้วยความอนุเคราะห์ของบุคคลหลายท่าน ได้รับความร่วมมือและช่วยเหลือ ซึ่งไม่อาจจะนำมากล่าวได้ทั้งหมด ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้ ท่านแรก คือ ดร.อาภาภรณ์ สกุกการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ด้วยความเอาใจใส่และทุ่มเททุกขั้นตอน เพื่อให้การเรียบเรียงวิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์ที่สุด รวมทั้งให้คำปรึกษาทั้งด้านการเรียนและด้านการใช้ชีวิต ท่านที่สองคือ ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล พระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย ให้คำแนะนำและชี้แนวทางในการแก้ไขปัญหา รวมทั้งให้ความรู้ในด้านการทำงาน ต่อมาอาจารย์ทั้งสองท่าน คือ รศ.วิชาญ เตชิตธีระ และ ผศ.ดร.ภทริยา ดำรงค์ศักดิ์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ พระจอมเกล้าลาดกระบัง ให้คำแนะนำและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ แนวทางในการปรับปรุงและแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ ข้าพเจ้าใคร่ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

นอกจากนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว อาจารย์ผู้ทรงคุณวุฒิจากสาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้คำแนะนำและช่วยเหลืออย่างมากในการตรวจสอบชิ้นงาน ซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งในการทำวิทยานิพนธ์

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอด และขอขอบพระคุณ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัยจนกระทั่งสำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดา อาจารย์ที่เคารพ และพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขอภัยมา ณ ที่นี้

นายพิสิษฐพัชญ์ นิมนวล

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ .....	ง
สารบัญตาราง .....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.5 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินงาน .....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบาง.....	4
2.2 หลักการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง.....	6
2.2.1 เทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง (DC magnetron sputtering).....	7
2.2.2 การสปัตเตอร์ริงแบบรีแอคทีฟ (Reactive sputtering) .....	9
2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย .....	12
2.3.1 การทดสอบความแข็งแบบรอยกด (Indentation hardness test) .....	12
2.3.2 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer).....	15
2.3.3 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy).....	17
2.3.4 การทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบาง .....	19
2.3.5 การวิเคราะห์สมบัติการมองเห็นและการวัดสี.....	21
2.4 การทบทวนวรรณกรรมและคุณสมบัติฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ .....	23
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>26</b>
3.1 การเตรียมวัสดุรองรับเพื่อใช้ในการเคลือบฟิล์ม.....	26
3.1.1 การเตรียมแผ่นซิลิกอนเป็นวัสดุรองรับ.....	26
3.1.2 การเตรียมแผ่นสแตนเลส SS316L เป็นวัสดุรองรับ .....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง .....	32
3.2.1 อุปกรณ์การเคลือบฟิล์มของเครื่องดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง .....	33
3.2.2 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางของเครื่องสปีดเตอริง .....	35
3.3 ลำดับขั้นของการวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ .....	39
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....</b>	<b>40</b>
4.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนซิลิกอน .....	40
4.1.1 ผลการวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง .....	43
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ .....	44
4.1.3 การทดสอบความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ .....	49
4.1.4 การทดสอบคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบาง .....	52
4.2 ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส SS316L .....	57
4.2.1 การทดสอบคุณสมบัติทางด้านสีของฟิล์ม .....	57
4.2.2 การทดสอบคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์ม .....	59
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>63</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย .....	63
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	64
เอกสารอ้างอิง .....	65
ภาคผนวก .....	67
ภาคผนวก ก .....	68
ภาคผนวก ข .....	80
ประวัติผู้เขียน .....	86

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	3
2.1 อัตราส่วนของสารเคมีในการสังเคราะห์เหลืองเทียม.....	21
3.1 ข้อมูลเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์.....	38
4.1 เวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์.....	41
4.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์.....	44
4.3 ค่าคงที่ของผลึกและค่าระยะห่างระนาบ ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์.....	48
4.4 ผลของการวัดค่าความแข็งและค่าความยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์.....	50
4.5 ผลการทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์.....	55
4.6 ผลการทดลองวัดสีของฟิล์มในระบบ CIE L*a*b*.....	57
4.7 ผลการทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส.....	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง..... 5
2.2	กระบวนการสปีดเตอริง..... 6
2.3	การเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก..... 8
2.4	การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุในสนามต่างๆโดยที่ a, b, และ c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคใน สนามแม่เหล็ก ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า..... 8
2.5	การเคลือบในระบบแมกนีตรอนสปีดเตอริง..... 9
2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดกับอัตราการไหลของแก๊สรีแอคทีฟ..... 10
2.7	ภาพถ่าย SEM ของหัวกด (a) หัวกดแบบ Berkovich, (b) หัวกดแบบ Knoop และ (c) หัวกดแบบ cube-corner ..... 12
2.8	การทดสอบความแข็งแบบรอยกด (a) แสดงความสัมพันธ์ของแรงกดกับความลึกของหัวกดและ (b) รอยกดที่เกิดจากการทดสอบ ..... 13
2.9	ตัวอย่างของวัสดุต่างๆที่มีลักษณะเส้นโค้งการกระจายของโหลดที่แตกต่างกัน..... 13
2.10	(a) หัวกดแบบ Berkovich ใช้ทดสอบความแข็งแบบรอยกดระดับนาโน, (b) มุมของพื้นผิวกับเส้นศูนย์กลาง และ (c) รอยกดที่เกิดจากหัวกดแบบ Berkovich ..... 15
2.11	(a) การทำงานของเครื่อง XRD และ (b) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์..... 16
2.12	การหาค่าความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟ (Full width at half maximum, FWHM)..... 17
2.13	องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ..... 18
2.14	ลักษณะการวัดในรูปแบบ (a) Contact mode, (b) Non-Contact mode และ (c) Tapping mode ..... 18
2.15	เครื่องโพเทนทีโอสแตทกัลวานอสแตท (Potentiostat galvanostat) และแผนภาพของระบบ..... 20
2.16	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า กับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดสอบทางไฟฟ้าเคมี..... 20
2.17	CIELAB ซึ่งมีลักษณะของแกนสี (color space)..... 23
3.1	อุปกรณ์ในการเตรียมแผ่นรองรับ (a) แผ่นซิลิกอน (Si (100)), (b) ไม้บรรทัดพลาสติก, (c) ปากกาหัวเพชร, (d) คีบคิปหัวพลาสติก, (e) ดิสก์สำหรับใส่ซิลิกอนในเครื่องสปีดเตอริง และ (f) ที่เป่าลมยาง ..... 26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.2	วิธีการหักแผ่นซิลิกอนออกจากกัน..... 27
3.3	ขั้นตอนการตัดซิลิกอน..... 27
3.4	สารเคมีที่ใช้ในการล้างแผ่นซิลิกอน (Si (100)) คือ (a) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), (b) กรดซัลฟิวริก (H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), (c) อะซีโตน (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ), (d) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF), และ (e) เมทานอล (Methanol)..... 28
3.5	การผสมกรดระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดซัลฟิวริก..... 29
3.6	เครื่องอัลตราโซนิคขณะที่กำลังทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนด้วยอะซีโตน.....
3.7	(a) กระจกทราย, (b) น้ำยาขัดเพชร 3 μm และ (c) น้ำยาขัดเพชร 0.1 μm..... 31
3.8	ล้างแผ่นสแตนเลสด้วยน้ำยาล้างจาน..... 31
3.9	(a) สารละลายไตรคลอโรเอทธีลีน (b) สารละลายเมทานอล และ (c) สารละลายอะซีโตน. 32
3.10	ระบบการเคลือบฟิล์มด้วยเครื่องดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงของวิทยาลัย นวัตกรรมการจัดการข้อมูล..... 32
3.11	แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง..... 33
3.12	เป้าสารเคลือบไทเทเนียมภายในห้องเคลือบ..... 33
3.13	อุปกรณ์และส่วนต่างๆของเครื่องดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง..... 34
3.14	การปิดเปิดระบบและหน้าจอแสดงผลของเครื่องสปัตเตอร์ริง..... 35
3.15	(a) แผ่นดีस्कสำหรับใส่วัสดุรองรับ และ (b) ภายในของห้องเคลือบ..... 36
3.16	แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสปัตเตอร์ริง..... 36
3.17	กล่องควบคุมการปล่อยแก๊สเข้าห้องเคลือบ..... 37
3.18	(a) กล่องควบคุมไฟฟ้ากระแสตรงกับแหล่งจ่ายไฟกระแสตรง (DC power supply) และ (b) แหล่งจ่ายแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ (Variac)..... 38
3.19	แผนผังแสดงลำดับขั้นตอนดำเนินการ..... 39
4.1	อัตราการเคลือบของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ..... 41
4.2	ภาพตัดขวางจาก SEM ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปริมาณความดันย่อยของแก๊ส ไนโตรเจนต่างๆ..... 42
4.3	ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ..... 43
4.4	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊ส ไนโตรเจนต่างๆ..... 45
4.5	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์..... 47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 (a) ความสัมพันธ์ของแรงกดกับความลึกของหัวกดบน, (b) หัวกดเพชรรูปทรงพีระมิดฐานสามเหลี่ยม และ (c) รอยกดที่เกิดจากหัวกดวัดความไตรด์.....	49
4.7 ค่าความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ.....	51
4.8 การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกักความร้อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักความร้อนจากเส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ.....	52
4.9 เส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนซิลิกอน ด้วยวิธีการดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริง .....	55
4.10 ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ากักความร้อนและค่าความหนาแน่นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ .....	56
4.11 ค่าสีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการทดสอบในระบบ CIE .....	58
4.12 สีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการทดสอบในระบบ CIE.....	58
4.13 การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกักความร้อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ากักความร้อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส.....	59
4.14 เส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ และวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลส .....	61

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ได้มีการคิดค้นวิธีในการปรับปรุงผิววัสดุให้มีคุณสมบัติตามที่ต้องการซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี แต่การปรับปรุงผิววัสดุวิธีหนึ่งที่กำลังได้รับความนิยมและเป็นที่น่าสนใจในปัจจุบัน คือ การเคลือบผิววัสดุด้วยสารเคลือบที่เหมาะสมในลักษณะของการเคลือบแบบฟิล์มบาง (thin film) ด้วยเทคนิคการเคลือบในสุญญากาศ (vacuum deposition) โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบด้วยฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (Titanium nitride, TiN) ซึ่งเป็นฟิล์มที่มีคุณสมบัติความเสถียรทางเคมีสูง ทนอุณหภูมิสูง สัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ มีความแข็งสูง[1] นิยมใช้เป็นชั้นเคลือบป้องกันสำหรับเครื่องมือช่างเพื่อเพิ่มความแข็งแรงและยืดอายุใช้งาน นอกจากนี้ยังมีการนำฟิล์มบางมาใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์อีกด้วย เช่น ใช้เป็นขั้วของอุปกรณ์ไฟฟ้า และนิยมใช้ในการเคลือบเพื่อป้องกันบนเครื่องมือประเภทเครื่องกล ที่สำคัญฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ยังมีสีทองที่สวยงามและมีความสามารถในการทนต่อการกัดกร่อนจากกรดได้สูง จึงเหมาะที่จะนำไปใช้เคลือบชิ้นงานประเภทเครื่องประดับเพื่อความสวยงาม เช่น เข็มกลัด ตุ้มหู สายนาฬิกา กรอบแว่นตา ฯลฯ ทำให้ได้ชิ้นงานสีทองสวยงามที่คงทนไม่เกิดรอยขีดข่วนได้ง่าย

การเตรียมฟิล์มบางในสุญญากาศนั้นทำได้หลายวิธี เช่น การระเหยสารด้วยความร้อน (Thermal evaporation) วิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC reactive magnetron sputtering) วิธีอาร์เอฟรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง (RF reactive magnetron sputtering) วิธีรีแอคทีฟพัลส์เลเซอร์ (Reactive-Pulse laser) หรือวิธีระเหยด้วยคาโทดิกอาร์ค (Cathodic arc evaporation) ทั้งนี้การเตรียมฟิล์มแต่ละวิธีนั้นจะได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างและสมบัติที่ต่างกัน ดังนั้นการเลือกใช้วิธีการเตรียมฟิล์มบางนอกจากโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มบางที่ต้องการแล้ว ยังต้องคำนึงถึงประโยชน์ในการนำฟิล์มไปใช้งานอีกด้วย ซึ่งเมื่อทำการศึกษาถึงขั้นตอนการเตรียมฟิล์มและผลของการเตรียมฟิล์มในแต่ละวิธีที่มีอยู่พบว่า วิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงเป็นวิธีที่น่าสนใจเมื่อเทียบกับวิธีอื่น เนื่องจากสามารถเตรียมฟิล์มบางได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งไอออนปริมาณมากที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบที่ได้จากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับเป้าและตกไปยังแผ่นวัสดุรองรับยังช่วยปรับเปลี่ยนโครงสร้างและสมบัติของฟิล์มที่ได้ทำให้สามารถประยุกต์ไปสู่การเคลือบชิ้นงานขนาดใหญ่ในระดับอุตสาหกรรม[2]

โดยทั่วไปแล้ว ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อโครงสร้างและคุณสมบัติของฟิล์มบางที่เคลือบได้จากวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ได้แก่ ความดันขณะเคลือบ อัตราการไหลของแก๊ส อุณหภูมิที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้กับวัสดุรองรับ ฯลฯ ซึ่งโครงสร้างของผลึก ลักษณะพื้นผิว ตลอดจนคุณสมบัติและองค์ประกอบของฟิล์มที่เคลือบได้มีความแตกต่างกัน การศึกษาผลของเงื่อนไขการเคลือบที่ใช้ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงจึงมีความสำคัญและจำเป็นต่อการวิจัยด้านฟิล์มบางต่อไป ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาเงื่อนไขอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่อผลการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนคือ  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ฟิล์มบางที่เคลือบได้นำไปวิเคราะห์สมบัติโครงสร้างของผลึก อัตราการเคลือบ สภาพพื้นผิว อัตราการกัดกร่อนของฟิล์มบาง รวมทั้งความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบาง โดยทำการปลูกฟิล์มบางลงบนแผ่นรองรับซิลิกอน (Si (100)) จากนั้นเมื่อได้เงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เหมาะสมแล้วนำพารามิเตอร์ที่ได้ไปเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็น สแตนเลส (SS316L) และนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางด้านสีของฟิล์มและอัตราการกัดกร่อนของฟิล์มบางต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาและหาเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง
- 2) เพื่อศึกษาคุณสมบัติเชิงกลและการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการเตรียมฟิล์มบางแบบวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง
- 3) เพื่อเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้เงื่อนไขที่เหมาะสมลงบนวัสดุที่ใช้ทำเครื่องประดับ (สแตนเลส SS316L) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้กับงานอุตสาหกรรมเครื่องประดับ เพิ่มความสวยงามและยืดอายุการใช้งาน

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน (Si(100)) และสแตนเลส (SS316L) โดยมีอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar
- 2) วิเคราะห์สภาพพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ในโหมดการวัดแบบ Non-contact
- 3) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
- 4) ทดสอบวัดค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเครื่องวัดความแข็งนาโนแบบรอยกด (Nano-Indentation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5) ทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทที่อุณหภูมิห้องในสารละลาย  
เกลือเทียมที่ pH 4.3

6) วิเคราะห์ลักษณะสีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นสแตน  
เลส ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1) ได้เงื่อนไขและพารามิเตอร์หลักในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่เคลือบด้วย  
วิธีการดีซีอีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง

2) เพื่อประยุกต์ใช้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีดีซีอีแอกทีฟแมกนีตรอน  
สปัตเตอริง นำไปเคลือบลงบนพื้นผิวในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ

#### 1.5 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

ขั้นตอนที่ 1 ศึกษาทฤษฎีและทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียม  
ไนไตรด์ด้วยวิธีดีซีอีแอกทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาขั้นตอนการทำงานและกระบวนการเคลือบของเครื่องดีซีอีแอกทีฟแมกนี  
ตรอนสปัตเตอริง

ขั้นตอนที่ 3 ทดลองเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ เพื่อหาเงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่  
เหมาะสมในการเคลือบ

ขั้นตอนที่ 4 เมื่อได้เงื่อนไขและพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางแล้ว ทำการ  
เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ตามเงื่อนไขที่กำหนดลงบนวัสดุรองรับที่เป็น  
ซิลิกอน

ขั้นตอนที่ 5 ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลและการกัด  
กร่อน

ขั้นตอนที่ 6 เมื่อได้เงื่อนไขที่เหมาะสม ทำการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ลงบนวัสดุ  
รองรับที่เป็นสแตนเลส (SS316L) และตรวจสอบลักษณะสีของฟิล์ม

ขั้นตอนที่ 7 สรุปผลของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ เพื่อนำเสนอผลงานประชุมวิชาการ

ขั้นตอนที่ 8 จัดเตรียมเล่มวิทยานิพนธ์และเสนองานประชุมวิชาการ

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงาน	ปีการศึกษาที่ 1 (2556-2557)											
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.
ขั้นตอนที่ 1												
ขั้นตอนที่ 2												
ขั้นตอนที่ 3												
ขั้นตอนที่ 4												
ขั้นตอนที่ 5												
ขั้นตอนที่ 6												

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย (ต่อ)

การดำเนินงาน	ปีการศึกษาที่ 2 (2557-2558)											
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.
ขั้นตอนที่ 6												
ขั้นตอนที่ 7												
ขั้นตอนที่ 8												

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงแนวคิด ทฤษฎีและเอกสารการวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ได้แก่ (1) เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบาง (2) หลักการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการสปัตเตอริง (3) เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย และ (4) การทบทวนวรรณกรรมและคุณสมบัติฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

### 2.1 เทคโนโลยีการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบผิววัสดุมีวัตถุประสงค์เพื่อเปลี่ยนแปลงและปรับปรุงสมบัติของวัสดุให้เป็นไปตามที่ต้องการ ทั้งนี้การปรับปรุงคุณภาพผิววัสดุวิธีหนึ่ง คือ การเคลือบด้วยสารที่มีลักษณะเป็นชั้นเคลือบบางๆ ที่เรียกว่า ฟิล์มบาง (Thin film) บนผิววัสดุ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันการเคลือบผิวชิ้นงานส่วนใหญ่จะนิยมใช้วิธีทางเคมี เช่น การเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electroplating) แต่การเคลือบวิธีนี้มีข้อเสียคือคุณภาพของผิวเคลือบต่ำอีกทั้งยังมีปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม เราสามารถจำแนกการเคลือบฟิล์มบางตามคุณสมบัติของฟิล์มและการนำไปใช้ประโยชน์ได้เป็น 4 กลุ่ม [1] ได้แก่

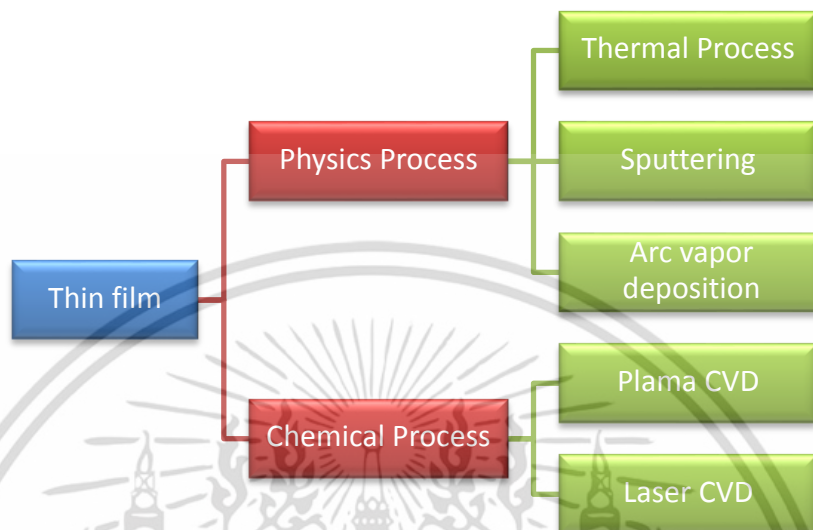
- 1) กลุ่มการเคลือบแข็ง (Hard coating) เป็นการเคลือบเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของชิ้นงานเพื่อเพิ่มความแข็ง และ ความทนทาน
- 2) กลุ่มการเคลือบเพื่อสวยงาม (Decorative coating) เป็นการเคลือบเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของชิ้นงานให้มีความสวยงาม
- 3) กลุ่มการเคลือบฟิล์มบางแสง (Optical coating) เป็นการเคลือบเพื่อปรับปรุงสมบัติทางแสงของชิ้นงานให้มีสมบัติตามต้องการ
- 4) กลุ่มการเคลือบฟิล์มบางที่สมบัติเฉพาะ (Functional coating) เป็นการเคลือบเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงผิวของวัสดุให้มีสมบัติเฉพาะตามต้องการ

การเคลือบฟิล์มบางคือการเรียงตัวโดยการตกเคลือบในลักษณะของอะตอมเดี่ยวบนวัสดุรองรับ จนเกิดเป็นชั้นฟิล์มบางโดยฟิล์มที่ได้จะบางมาก (ระดับไมโครเมตร) กระบวนการที่ทำให้สารเคลือบตกเคลือบบนวัสดุรองรับ โดยที่คุณสมบัติและคุณภาพของฟิล์มขึ้นกับวิธีการเคลือบฟิล์ม ซึ่งการเคลือบฟิล์มบางสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภท ดังรูปภาพที่ 2.1

- 1) การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical vapor deposition process, CVD) เป็นการเคลือบที่อาศัยการแตกตัวของสารเคมีในสภาพของแก๊สและเกิดปฏิกิริยาเคมีกลายเป็นสารใหม่ตกเคลือบบนวัสดุรองรับ เช่น วิธี Plasma CVD และวิธี Laser CVD เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical vapor deposition process, PVD) [2], [4] เป็นการเคลือบที่อาศัยการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายหรือวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับ เช่น วิธีระเหยสาร (Evaporation) และวิธีสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นต้น



รูปที่ 2.1 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง

การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (PVD) [4] อาศัยหลักการทำให้อะตอมของสารเคลือบหลุดออกจากผิวแล้วฟุ้งกระจายวิ่งเข้าไปจับและยึดติดกับผิวของวัสดุรองรับแล้วพอกพูนเป็นชั้นของฟิล์มบางซึ่งเกิดขึ้นภายในภาวะสุญญากาศ ซึ่งเป็นกระบวนการที่สะอาด ไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ไม่มีการใช้สารเคมีที่เป็นอันตราย ในกระบวนการเคลือบแบ่งเป็น 2 วิธีหลักๆ คือ

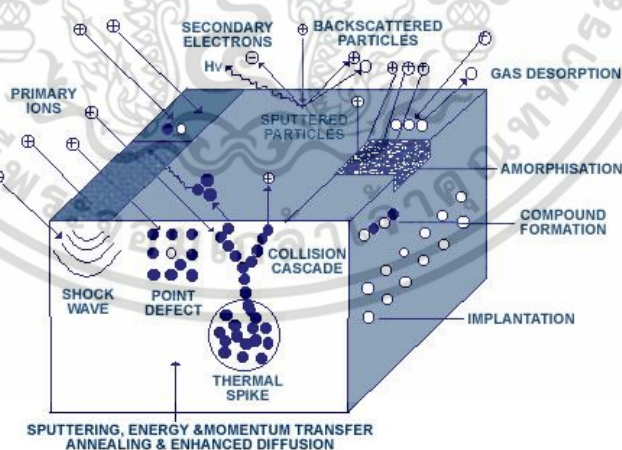
1) การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีระเหยสาร เป็นการทำให้สารเคลือบระเหยเป็นไอด้วยการให้ความร้อนในสุญญากาศ (ความดันประมาณ  $10^{-6}$  mbar) อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วงประมาณ 200-300°C การลดความดันทำโดยใช้เครื่องสูบลูกอากาศออกจากห้องสุญญากาศอย่างสม่ำเสมอ ทำให้โมเลกุลของสารเคลือบที่ระเหยเป็นไอเคลื่อนที่เป็นเส้นตรงไปก่อตัวเป็นชั้นของฟิล์มบางอย่างสม่ำเสมอที่ผิวของแผ่นรองรับขึ้นกับตำแหน่งและการจัดเรียงของแผ่นรองรับนั้น ต้องจัดให้สารเคลือบอยู่ในถ้วยทนไฟ (Refractory crucible) เพื่อให้ความร้อนแก่สารเคลือบ จนสารเคลือบหลอมเหลวและกลายเป็นไอ การให้ความร้อนมีหลายวิธี แต่ที่นิยมใช้กันทั่วไปและไม่ยุ่งยากคือการให้ความร้อนด้วยไฟฟ้า หรืออาจระเหยด้วยวิธีอื่นๆ เช่น ใช้ความร้อนจากตัวต้านทานไฟฟ้า การระเหยแบบวาบ การระเหยด้วยไฟอาร์ค การใช้ความร้อนจากคลื่นวิทยุความถี่สูง การเคลือบฟิล์มแบบนี้นิยมใช้เคลือบวัสดุโปร่งแสง เช่น เลนส์ แว่นตา กระจกเลเซอร์ ซึ่งใช้สารเคลือบเป็นไดอิเล็กทริก เช่น แมกนีเซียมไดฟลูออไรด์ ( $MgF_2$ ) หรือออกไซด์ของโลหะ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริง เป็นกระบวนการเคลือบชั้นฟิล์มบางที่ได้จากกระบวนการสปัตเตอร์ริง (ความดันประมาณ  $10^{-3}$  ถึง  $10^{-1}$  mbar) สปัตเตอร์ริงคือการทำให้อะตอมหลุดจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูงโดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิวสารเคลือบ กระบวนการสปัตเตอร์ริงในการเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงกว่าวิธีระเหยสารมาก ดังนั้นเมื่ออะตอมของสารเคลือบวิ่งเข้ากระทบแผ่นวัสดุรองรับก็จะฝังตัวแน่นลงในเนื้อวัสดุที่ต้องการเคลือบมากกว่าวิธีระเหยสาร จะทำให้การยึดเกาะระหว่างชั้นของสารเคลือบกับวัสดุรองรับดีกว่า

## 2.2 หลักการเคลือบฟิล์มด้วยกระบวนการสปัตเตอร์ริง

กระบวนการสปัตเตอร์ริง คือ กระบวนการทำให้อะตอมหลุดออกจากผิวของวัสดุโดยการชนของอนุภาคพลังงานสูง โดยมีการแลกเปลี่ยนพลังงานและโมเมนตัมระหว่างอนุภาคที่วิ่งเข้าชนกับอะตอมที่ผิววัสดุ การเคลือบด้วยวิธีสปัตเตอร์ริงนี้ยังแบ่งได้หลายแบบ เช่น วิธีดีซีสปัตเตอร์ริง (DC sputtering) เป็นการใช้ไฟฟ้ากระแสตรง และวิธีอาร์เอฟสปัตเตอร์ริง (RF sputtering) เป็นการใช้ระบบไฟฟ้าความถี่คลื่นวิทยุ เป็นต้น ในการทำให้ไอออนของสารเคลือบหลุดจากผิวของเป้าสารเคลือบ เป็นเทคนิคที่ใช้วิธีสร้างไอออนในห้องเคลือบสุญญากาศและเร่งให้ชนกับขั้วแคโทดซึ่งมีเป้าสารเคลือบติดตั้งอยู่ อนุภาคที่วิ่งเข้าชนอาจเป็นกลางทางไฟฟ้าหรือมีประจุก็ได้ อย่างไรก็ตามเมื่อไอออนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนผิวหน้าเป้าสารเคลือบจะปรากฏการณ์ต่างๆ [2], [3] ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กระบวนการสปัตเตอร์ริง [3]

1) การสะท้อนที่ผิวหน้าของไอออน (Reflected ions and neutrals) ไอออนอาจจะสะท้อนกลับจากผิวหน้าของวัสดุ ซึ่งส่วนใหญ่จะสะท้อนออกมาในรูปของอะตอมที่เป็นกลางทางไฟฟ้า อันเกิดจากการรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่ผิววัสดุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) การปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สอง (Secondary electron emission) จากการชนของไอออนอาจทำให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนชุดที่สองจากผิววัสดุ ถ้าไอออนนั้นมีพลังงานสูงพอ

3) การฝังตัวของไอออน (Ion implantation) ไอออนที่วิ่งชนพื้นผิววัสดุนั้นอาจฝังตัวลงในผิววัสดุ โดยความลึกของการฝังตัวจะแปรผันตรงกับพลังงานไอออน มีค่าประมาณ  $10 \text{ \AA}$  ต่อพลังงานไอออน  $1 \text{ keV}$  สำหรับไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ฝังตัวในแผ่นทองแดง

4) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผิววัสดุ การชนของไอออนบนผิววัสดุอาจทำให้เกิดการเรียงตัวของอะตอมที่ผิววัสดุใหม่และเกิดความบกพร่องของโครงสร้างผลึก (Lattice defect) เราเรียกการจัดตัวใหม่ของโครงสร้างผิวหน้านี้ว่า Altered surface layers

5) การสปัตเตอร์ คือการชนของไอออนอาจทำให้เกิดกระบวนการชนแบบต่อเนื่องระหว่างอะตอมวัสดุแล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยอะตอมจากผิววัสดุ เรียกกระบวนการนี้ว่า “สปัตเตอริง”

การเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์นั้น อาศัยหลักการทำให้อะตอมหลุดออกจากผิวของสารเคลือบแล้วเคลื่อนที่ไปยังยึดติดบนผิวของแผ่นรองรับและทับถมกัน เกิดเป็นชั้นของฟิล์มภายใต้สภาวะสุญญากาศ การเคลือบฟิล์มด้วยวิธีการทางฟิสิกส์จึงประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

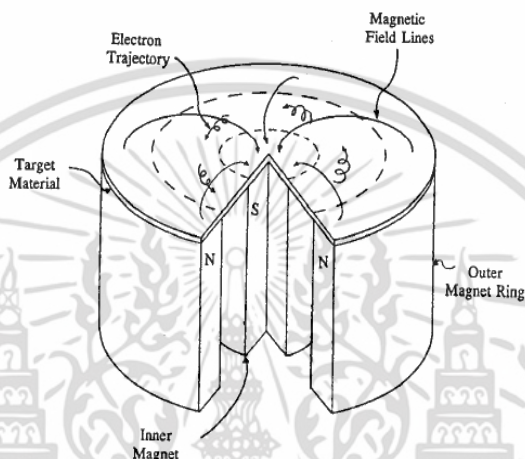
- 1) สร้างสารเคลือบให้เป็นอะตอม โมเลกุล หรืออนุภาคจากแหล่งกำเนิด (Source)
- 2) เคลื่อนย้ายสารเคลือบไปยังแผ่นรองรับ (Substrate)
- 3) ทำให้สารเคลือบควบแน่นและเกิดการทับถมเป็นชั้นของฟิล์มบาง

### 2.2.1 เทคนิคดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง (DC magnetron sputtering)

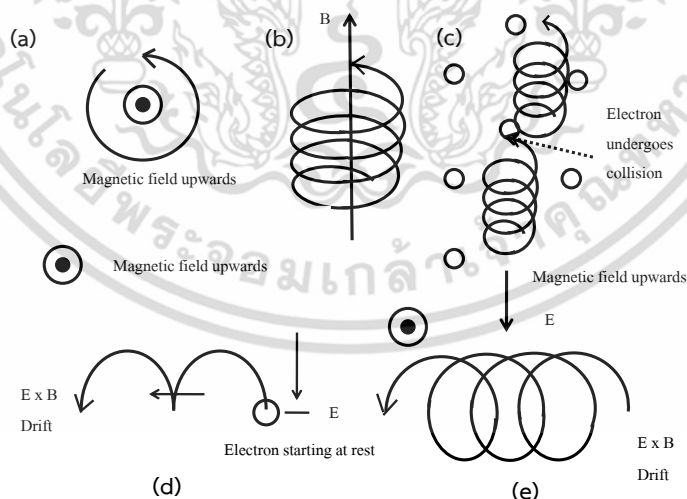
ระบบการเคลือบแบบดีซี สปัตเตอริง [5] ประกอบด้วยขั้วแคโทด คือ แผ่นเป้าสารเคลือบและขั้วแอโนดใช้เป็นทิวางวัสดุรองรับหรือชิ้นงานที่ทำการเคลือบ โดยปกติแล้วระยะห่างระหว่างขั้วแคโทดและวัสดุรองรับจะอยู่ระหว่าง  $4-10 \text{ cm}$  เพื่อป้องกันการสูญเสียอะตอมของสารเคลือบไม่ให้ออกด้านข้างหรือผนังของภาชนะสุญญากาศ แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สเฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยากับเป้าสารเคลือบ เมื่อความดันลดลงหรือแรงดันไฟฟ้าสูงขึ้น ระยะปลดการชนของอิเล็กตรอนจะสูงขึ้น ทำให้ไอออนในระบบมีปริมาณน้อย กระแสไฟฟ้าจะลดลง และอะตอมที่ถูกสปัตเตอร์มีปริมาณลดลงตามปริมาณของไอออน ขณะที่ความดันสูงขึ้นการเกิดไอออนมีปริมาณสูงขึ้น กระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรเพิ่มขึ้น และกระบวนการสปัตเตอริงเกิดขึ้นในอัตราที่สูงตามความดัน ขณะที่ความดันในระบบสูงขึ้นระยะปลดการชนระหว่างโมเลกุลของแก๊สจะมีค่าลดลงอะตอมสารเคลือบที่หลุดออกจากเป้าจะส่งผ่านเคลือบบนวัสดุรองรับได้ยาก จากการชนกับโมเลกุลของแก๊ส และสะท้อนกลับสู่เป้าสารเคลือบ หรือสูญเสียสู่ผนังภาชนะสุญญากาศทำให้การสปัตเตอร์มีค่าลดลง ทำให้สามารถควบคุมบริเวณที่ต้องการสปัตเตอร์ได้

ต่อมามีการพัฒนาแบบใหม่เรียกว่า ระบบดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งเป็นการใช้สนามแม่เหล็กช่วย โดยทำการจ่ายสนามแม่เหล็กให้มีทิศทางกับผิวหน้าเป้าสารเคลือบ และมีทิศตั้งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ในวงกว้างโดยไม่ผ่านการอนุญาต หากมีข้อผิดพลาดประการใด ขออภัยเป็นอย่างสูง และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฉากกับสนามไฟฟ้าซึ่งจะช่วยเพิ่มระยะทางของอิเล็กตรอนให้ยาวขึ้น โดยอำนาจของสนามแม่เหล็กจะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นทางโค้ง ทำให้เกิดการไอออไนซ์เนื่องจากการชนระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอมแก๊สเฉื่อยมีค่าสูงขึ้น ซึ่งทำให้อัตราการสปีดเตอร์สูงขึ้นด้วย ทั้งนี้จากการศึกษาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก พบว่าถ้าอิเล็กตรอนมีทิศทางการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก อิทธิพลของสนามแม่เหล็กจะทำให้อนุภาคนั้นเคลื่อนที่ในแนววงกลม ซึ่งแสดงดังรูปต่อไปนี้



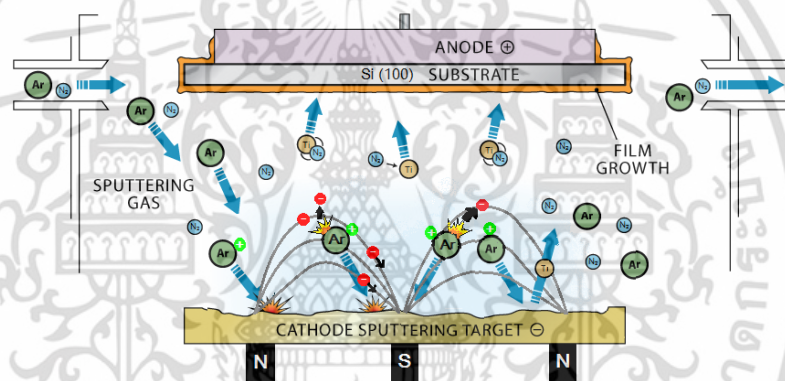
รูปที่ 2.3 แสดงการเคลื่อนที่ของอนุภาคอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็ก [4]



รูปที่ 2.4 การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุในสนามต่างๆโดยที่ a, b, และ c เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแม่เหล็ก ส่วน d และ e เป็นการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า[4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบบสปัตเตอริงที่ใช้สนามแม่เหล็กช่วยเพิ่มปริมาณไอออนนั้น ถ้าสนามแม่เหล็กมีทิศทางขนานกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามยาว (Longitudinal field) จะทำให้ประสิทธิภาพการเพิ่มไอออนไม่สูงนัก และยังสามารถรักษาความสม่ำเสมอของฟิล์มบางไว้ได้ดี กรณีของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับสนามไฟฟ้า เรียกว่า สนามตามขวาง (Transverse field) โดยกระบวนการเพิ่มปริมาณไอออนเกิดขึ้นโดย หลังจากที่ไอออนบวกชนกับเป้าสารเคลือบ และเกิดการปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิออกมา อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะเคลื่อนที่ในลักษณะเดียวกับรูปที่ 2.6(d) ทำให้อิเล็กตรอนถูกขังอยู่ในสนามแม่เหล็กใกล้ขั้วแคโทด และเคลื่อนที่แบบลอยเลื่อนไปตามแนวผิวหน้าของขั้วแคโทด ทำให้อิเล็กตรอนมีโอกาสชนกับโมเลกุลของแก๊สที่บริเวณผิวหน้าเป้าสารเคลือบมากขึ้น จนเพิ่มปริมาณไอออนสูงมากขึ้นใกล้กับผิวเป้าสารเคลือบ อิเล็กตรอนตัวไหนที่ไม่ชนโมเลกุลของแก๊ส จะเดินทางเป็นวงโค้งเข้าชนเป้าสารเคลือบและผลิตอิเล็กตรอนทุติยภูมิมากขึ้น เป็นผลทำให้ไอออนถูกผลิตในปริมาณสูงมากและเกิดใกล้ขั้วแคโทด



รูปที่ 2.5 การเคลือบในระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริง

ในระบบแมกนีตรอน สปัตเตอริง ไอออนและพลาสมาที่เกิดขึ้นจะมีความเข้มข้นมากบริเวณเป้าสารเคลือบ (ดังรูปที่ 2.5) ทำให้อัตราการสปัตเตอร์ของระบบมีค่าสูง นอกจากนี้ยังสามารถขยายสเกลใช้กับระบบสปัตเตอริงขนาดใหญ่ได้ง่าย ส่วนข้อเสียของแมกนีตรอน สปัตเตอริง คือ แรงดันไฟฟ้าระหว่างอิเล็กโตรดมีค่าต่ำ จึงมีข้อจำกัดในการเคลือบวัสดุบางชนิดที่ต้องการแรงดันไฟฟ้าสูงเพื่อควบคุมคุณภาพของฟิล์ม แต่มีข้อได้เปรียบที่ระบบนี้สามารถควบคุมอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ให้อยู่ในกรอบสนามแม่เหล็ก จึงมีอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาและวิ่งเข้าสู่สุตอร์องรับปริมาณน้อย ซึ่งจะช่วยลดปัญหาความร้อนบนวัสดุสุตอร์องรับ อันเนื่องมาจากการชนของอิเล็กตรอนลงได้อย่างมาก

## 2.2.2 การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ (Reactive sputtering)

การสปัตเตอริงแบบรีแอคทีฟ [2], [5] เป็นกระบวนการที่มีสารเคลือบอย่างน้อยหนึ่งชนิดที่ใส่เข้าไปในระบบในรูปแบบของแก๊ส หรือเป็นการเพิ่มแก๊สรีแอคทีฟเข้าไปในระบบอย่างน้อย 1 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเขียนเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

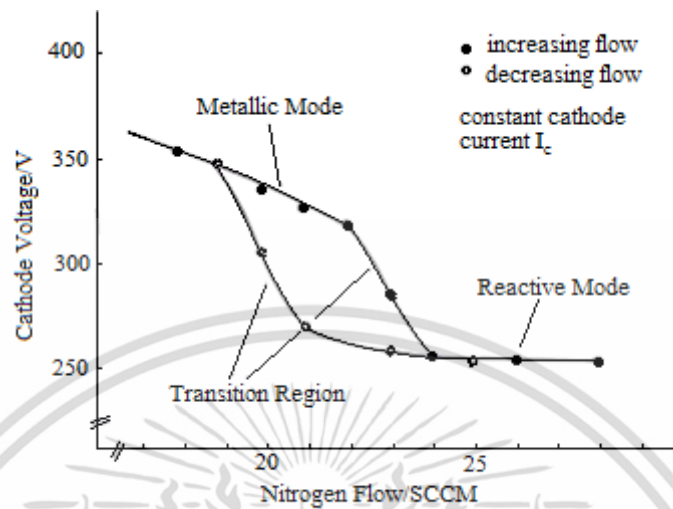
ชนิด เพื่อเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะที่ใช้ในการเคลือบ ทำให้ได้ฟิล์มของสารประกอบที่มีโลหะ และชนิดของแก๊สที่ป้อนเข้าไปเป็นส่วนประกอบ เช่น สารประกอบออกไซด์ของโลหะ สารประกอบโลหะไนไตรด์ เป็นต้น โดยสารประกอบเหล่านี้มีความสำคัญมากในงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ในปัจจุบัน เช่น ZnO และ ITO ซึ่งเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงในโซลาร์เซลล์ (Solar cell) หรือ  $\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{HfO}$   $\text{TiO}_2$  ซึ่งใช้เป็นเกรทไดอิเล็กทริกในทรานซิสเตอร์ประเภท MOTFET หรือใช้เป็นสารไดอิเล็กทริกในหน่วยความจำขนาดเล็ก เช่น DRAM ที่ใช้ในคอมพิวเตอร์ เป็นต้น สำหรับประโยชน์หรือข้อได้เปรียบที่ได้จากการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟได้แก่

- 1) สามารถเคลือบฟิล์มซึ่งเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนโดยการรีแอคทีฟเป่าโลหะ ซึ่งเป็นกระบวนการที่สะดวกและง่าย
- 2) สามารถเคลือบฟิล์มบางของสารประกอบที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวน โดยใช้เครื่องเคลือบฟิล์มแบบสปีดเตอริงที่มีแหล่งจ่ายพลังงานไฟฟ้าแบบกระแสตรงได้ แทนที่จะใช้แหล่งไฟฟ้าเป็นแบบ RF (Radio frequency)
- 3) สามารถควบคุมกระบวนการเคลือบฟิล์มได้สะดวกและง่าย ทำให้ได้ฟิล์มที่มีสมบัติต่างๆ ตามต้องการ

การเคลือบฟิล์มแบบรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้นแตกต่างจากการเคลือบฟิล์มด้วยวิธีไอระเหยแบบรีแอคทีฟตรงที่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของกระบวนการรีแอคทีฟสปีดเตอริงนั้น จะเกิดขึ้นที่เป่าของโลหะที่ใช้ในการสปีดเตอริงด้วย นอกเหนือจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนวัสดุรองรับ เป็นผลให้โลหะที่เกิดปฏิกิริยาแล้ว ถูกสปีดเตอริงออกมาด้วย เมื่อการสปีดเตอริงที่มีส่วนผสมของแก๊สรีแอคทีฟเข้ากับสปีดเตอริงแก๊ส ในขั้นตอนของการปฏิบัติงาน สิ่งหนึ่งที่ต้องควรระวังคือ ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของฟิล์มที่ได้ และอัตราการไหลของแก๊สรีแอคทีฟที่ให้กับระบบ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันแบบไม่เป็นเชิงเส้น โดยขึ้นอยู่กับรูปทรงและรูปแบบของระบบที่ใช้ค่อนข้างมาก รวมทั้งขึ้นกับขั้นตอนในระหว่างปฏิบัติงานด้วย ซึ่งมาจากเหตุผล 2 ประการ ได้แก่ ประการแรก เมื่อฟิล์มในระหว่างที่ทำการสปีดเตอริงนั้นมีความอึดตัว หรือฟิล์มโลหะและแก๊สรีแอคทีฟทำปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์ จะทำให้ฟิล์มนั้นประพุดตัวคล้ายกับเป็นปั๊มที่เพิ่มเติมเข้ามาในระบบ (Grater pump) ซึ่งจะทำให้แก๊สรีแอคทีฟในระบบมีจำนวนเพิ่มขึ้น แต่ถ้าฟิล์มนั้นยังไม่อึดตัวจะทำให้แก๊สรีแอคทีฟมีจำนวนลดลง โดยอัตราเร็วในการปั๊มของเกรทเตอร์ปั๊มนี้จะขึ้นกับอัตราในการเคลือบ ส่วนประกอบของฟิล์ม โครงสร้างฟิล์ม และอุณหภูมิในระหว่างเคลือบ ประการที่สอง ปฏิกิริยาของผิวโลหะที่ใช้เป็นเป่าสารเคลือบสามารถเปลี่ยนอัตราสปีดเตอริงของเป่าโลหะนั้นๆ ในระบบนี้โลหะที่ใช้เป็นเป่าจะทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วย และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของโลหะที่ใช้เป็นเป่าจะมีผลต่อพลาสมาดีสชาร์จที่เกิดขึ้นในระบบ ค่าความดันย่อยของแก๊สรีแอคทีฟ เป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญในระบบของการสปีดเตอริงแบบรีแอคทีฟ ในการทำการเคลือบจะบันทึกค่าความดันย่อยของแก๊สรีแอคทีฟก่อนที่ระบบจะมีการทำงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งจะทำให้แก๊สในสถานะสุญญากาศที่ใช้เคลือบสารอยู่ในสถานะของพลาสมา และให้ความดันมีค่าเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ที่ขั้วแคโทดกับอัตราการไหลของแก๊สรีแอคทีฟ [4]

ในการสเปคโตรริงแบบรีแอคทีฟ มีความจำเป็นต้องให้ความดันย่อยของแก๊สรีแอคทีฟมีค่ามาก เพื่อเพิ่มอัตราการชนของแก๊สรีแอคทีฟกับฟิล์มของโลหะในขณะก่อตัว ซึ่งจะเป็นการเพิ่มอัตราการทำปฏิกิริยาของสารที่ใช้เคลือบให้ได้ฟิล์มตามต้องการ แต่ในขณะเดียวกันปริมาณของแก๊สรีแอคทีฟที่เพิ่มขึ้นในระบบนี้ จะเข้าไปชนและทำปฏิกิริยากับเป้าโลหะซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดด้วยนั้นมีมากขึ้น ทำให้พื้นผิวของโลหะที่เป็นเป้าบางส่วนเปลี่ยนเป็นสารประกอบของโลหะ ซึ่งเป็นผลให้อัตราการสเปคโตรริงมีค่าลดลง และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของเป้านี้ยังสามารถใช้เป็นข้อกำหนดส่วนประกอบของฟิล์มแบบต่างๆ ที่ต้องการ

เมื่ออัตราการไหลของแก๊สรีแอคทีฟมีค่าน้อย แก๊สรีแอคทีฟจะถูกกำจัดออกจากระบบโดยเกอโรเตอร์ปั๊มหรือฟิล์มของโลหะที่เกิดขึ้นนั่นเอง เป็นผลให้ความดันย่อยของแก๊สรีแอคทีฟในสถานะสุญญากาศมีค่าต่ำลง ซึ่งการเคลือบฟิล์มในสภาวะที่อัตราการไหลของแก๊สรีแอคทีฟมีค่าต่ำนี้ จะเป็นการเคลือบฟิล์มในโหมดทำงานแบบโลหะ และเมื่ออัตราการไหลของแก๊สรีแอคทีฟมีค่าถึงขีดจำกัดค่าหนึ่งที่ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวของโลหะที่เป็นวัสดุรองรับ และเป้าโลหะกับแก๊สรีแอคทีฟมีความอึดตัว ก็จะทำให้ความดันย่อยของแก๊สรีแอคทีฟในสถานะสุญญากาศมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการไหลของแก๊สรีแอคทีฟที่ไหลเข้าสู่สถานะสุญญากาศ ผลที่ตามมาก็คือ บริเวณผิวหน้าของเป้าโลหะเปลี่ยนเป็นสารประกอบประเภททอเวน ซึ่งจะทำให้ขบวนการสเปคโตรริงในโหมดการทำงานแบบโลหะมีค่าลดลง และจะทำให้สารประกอบสเปคโตรริงของโลหะลดลงตาม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของเป้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โลหะ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพของโลหะไปเป็นสารประกอบ ซึ่งส่วนใหญ่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าเกิดขึ้นบริเวณหน้าเป่าสารเคลือบ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Target Poisoning

โดยปกติแล้ว Target Poisoning จะขึ้นอยู่กับโลหะและแก๊สรีแอกทีฟที่ใช้ แล้วยังขึ้นกับสถานะในระหว่างการเกิดสปัตเตอริง และการลดลงของอัตราการสปัตเตอริงนี้ มีผลมาจากพลังงานพันธะของอะตอมในสารประกอบนี้ส่วนใหญ่มีค่าที่สูง และเนื่องจากมวลของไอออนของแก๊สรีแอกทีฟเหล่านี้ มีมวลน้อยกว่ามวลของแก๊สอาร์กอน (Ar) ที่ใช้เป็นสปัตเตอริงไอออน ปกติแล้วผิวของเป่าโลหะที่มีค่าสัมประสิทธิ์การให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิสูง จะทำให้ความต่างศักย์ดิสชาร์จและไอออนซึ่งเป็นส่วนประกอบของกระแสดิสชาร์จมีค่าลดลง เช่น กรณีที่ใช้โลหะ Al, Ti และ Cr เป็นเป่า แล้วใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สรีแอกทีฟ

การที่ผิวของขั้วแคโทดสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของโลหะไปเป็นฉนวนนั้น จะทำให้เกิดอนุภาคพลังงานสูง ซึ่งประกอบด้วย อะตอมแก๊สรีแอกทีฟ อะตอมที่สะท้อนจากผิวเป่า รวมทั้งส่วนที่เป็นสารประกอบที่เกิดบริเวณผิวของเป่า ที่เคลื่อนที่ไปตกเคลือบบนผิววัสดุ ทำให้เราสามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบได้ นอกจากนี้ยังสามารถใช้แก๊สรีแอกทีฟอื่นๆเพิ่มเข้าไปในระบบ เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยากับโลหะที่เราต้องการ ทำให้สามารถเคลือบฟิล์มที่เป็นสารประกอบได้มากมาย.

## 2.3 เทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในโครงการวิจัย

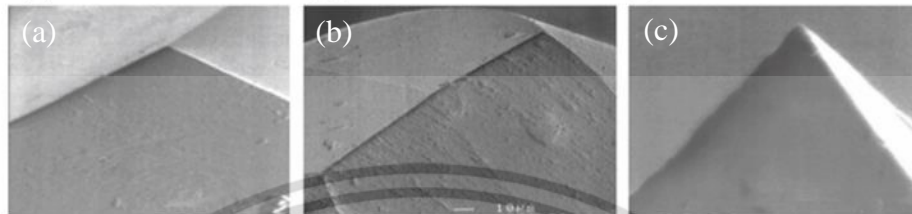
### 2.3.1 การทดสอบความแข็งแบบรอยกด (Indentation hardness test)

ความแข็งเป็นการแสดงสมบัติของวัสดุที่บ่งบอกถึงความต้านทานในการเกิดรอยกดที่พื้นผิว โดยการทดสอบความแข็งส่วนใหญ่เป็นการวัดแรงที่กระทำเทียบกับการรอยกดที่เกิดขึ้นจากแรงที่กระทำนั้นด้วยกระบวนการเคลื่อนหัวกดลงบนวัสดุ ซึ่งเป็นการทดสอบความแข็งแบบรอยกด โดยใช้หลักการพื้นฐานของเครื่องมือวัดความแข็งแบบต่างๆ หัวกดมีทั้งที่เป็นแบบหัวบอล แบบระนาบ, แบบกรวยปลายมนหรือปิรามิด ซึ่งปกติทำจากเหล็กกล้าแข็งหรือเพชรและใช้ทดสอบภายใต้สถานะน้ำหนักคงที่ โดยการวัดน้ำหนักจะทำให้เกิดรอยกดตามที่กำหนดหรือวัดรอยกดที่เกิดขึ้นภายใต้แรงกระทำนั้น ในการทดสอบความแข็งบางครั้งต้องทำการทดสอบกับวัสดุที่เล็กและบางมาก หรือวัสดุที่มีระดับความแข็งแตกต่างกันที่พื้นผิวเป็นบริเวณแคบๆ จึงจำเป็นต้องพัฒนาเครื่องทดสอบความแข็งระดับนาโน

การทดสอบความแข็งระดับนาโนแบบรอยกด (Nano-Indentation) เป็นการแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความแข็งตามตำแหน่งต่างๆ ภายในระยะทางที่สั้นมาก การใช้หัวกดทดสอบความแข็งตามปกติ อาทิเช่น ร็อคเวลล์หรือวิกเกอร์ส จะทำให้ได้รอยกดขนาดใหญ่เกินไป ด้วยสาเหตุนี้จึงมี

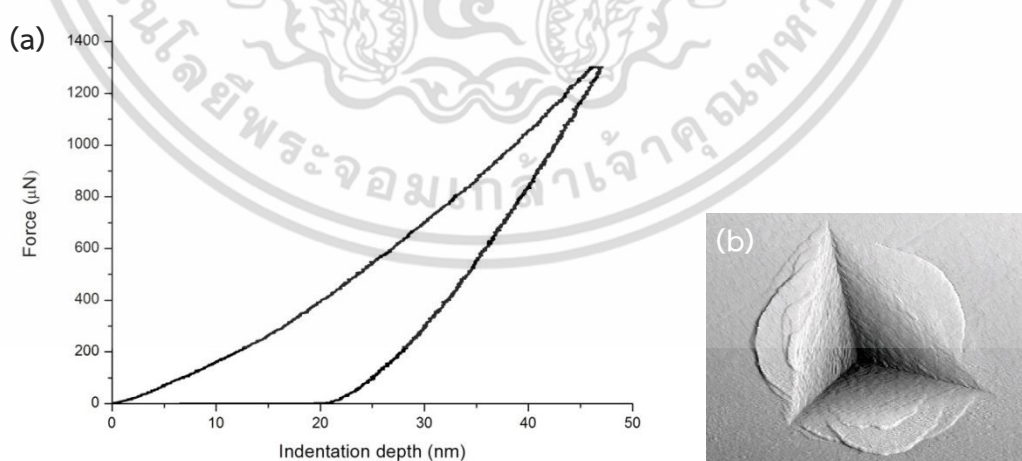
การพัฒนาเครื่องทดสอบความแข็งที่สามารถใช้น้ำหนักกดเบา (น้อยกว่า 1 กิโลกรัม) กดลงบนหัวเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กดขนาดเล็กที่มีมิติเพียงตรงสูงเพื่อให้ได้รอยกดขนาดเล็ก ซึ่งขนาดของรอยกดบนชิ้นงานจะสัมพันธ์กับแรงกดของหัวกด พื้นที่ผิวสัมผัสของรอยกดในการทดสอบความแข็งระดับนาโนขนาดของรอยกดจะมีขนาดเล็กเพียงไม่กี่ไมครอน และความหนาของผิวชิ้นงานจะมีผลต่อการเลือกใช้หัวกด โดยรูปทรงเรขาคณิตของหัวกดสามารถกำหนดขนาดและพื้นที่ผิวสัมผัสได้ แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงภาพถ่าย SEM ของหัวกด (a) หัวกดแบบ Berkovich, (b) หัวกดแบบ Knoop และ (c) หัวกดแบบ cube-corner [9]

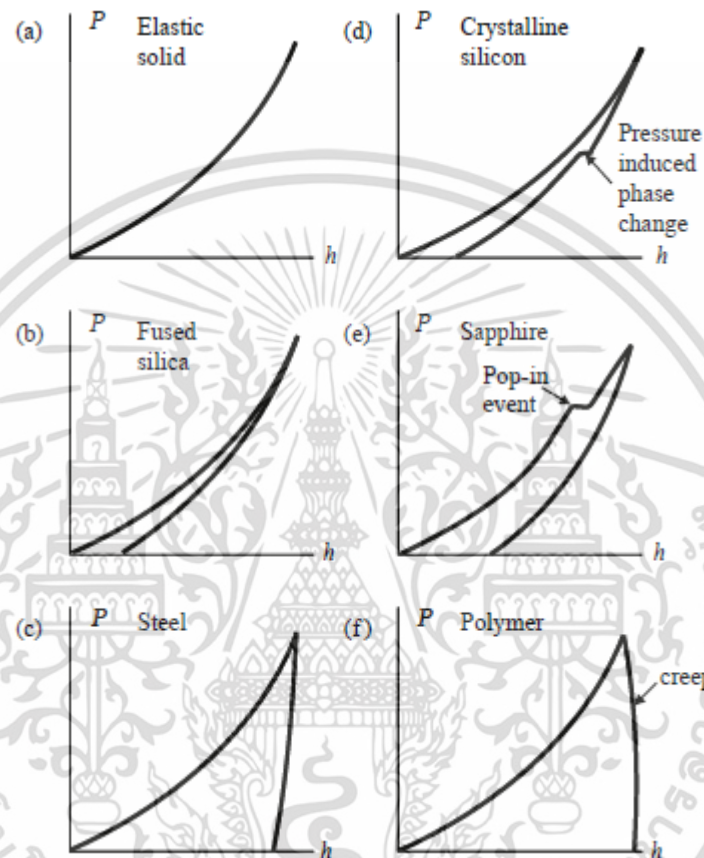
การทดสอบความแข็งในระดับนาโน (Nano indentation test) จะถูกนำไปคำนวณเพื่อแปลงไปเป็นสมบัติของวัสดุอย่างอื่นที่ไม่สามารถตรวจวัดได้โดยตรง อาทิเช่น ค่าความยืดหยุ่นหรือค่าความเค้นจุดครากของชั้นฟิล์มบาง เป็นต้น เมื่อเริ่มทำการทดสอบจะป้อนแรงที่ใช้สำหรับการกดด้วยอัตราการกดคงที่ จนกระทั่งถึงจุดที่กำหนด เมื่อป้อนแรงกดถึงจุดที่กำหนดจะกดค้างอยู่ประมาณ 2-3 วินาที แล้วถอนแรงกดออกด้วยอัตราเดียวกับแรงที่ใช้ในการกด ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ของแรงกด (Force) กับความลึกของหัวกด (Indentation depth) ดังรูปที่ 2.8(a)



รูปที่ 2.8 การทดสอบความแข็งแบบรอยกด (a) แสดงความสัมพันธ์ของแรงกดกับความลึกของหัวกด และ (b) รอยกดที่เกิดจากการทดสอบ [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การใช้แรงกดผ่านหัวกดลงบนผิวของวัสดุส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและเกิดรอยกดลึกลงไปในวัสดุเมื่อมีแรงมากกระทำ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า เส้นโค้งการกระจัดของโหลด (Load-displacement curves) นอกจากทดสอบหาค่าความแข็งของฟิล์มบางแล้วยังสามารถหาค่าความยืดหยุ่น (Elastic modulus) ได้จากความชันของกราฟในขณะกดแรงกดออก (รูปที่ 2.8(a)) เส้นโค้งการกระจัดของโหลดยังสามารถใช้อธิบายลักษณะความแตกต่างของวัสดุที่นำมาทดสอบได้



รูปที่ ๒.๙ ตัวอย่างของวัสดุต่างๆที่มีลักษณะเส้นโค้งการกระจัดของโหลดที่แตกต่างกัน [๙]

ลักษณะเส้นโค้งการกระจัดของโหลดจะเริ่มจากศูนย์ค่อยๆเพิ่มแรงที่ใช้กดมากขึ้นจนถึงแรงสูงสุดที่กำหนดและถอนแรงกดออกกลับมาที่ศูนย์เหมือนเดิมจากรูปที่ ๒.๙ จะพบว่าเส้นโค้งการกระจัดของโหลดในวัสดุแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน ในวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูงเส้นโค้งการกระจัดของโหลดจะทับหรือใกล้เคียงรอยเดิมทำให้รูปร่างรอยกดกลับสู่สภาพเดิมหรือมีการสูญเสียรูปร่างเล็กน้อย แต่ในวัสดุที่มีความยืดหยุ่นต่ำนั้นเกิดการสูญเสียรูปร่าง ความลึกของรอยกดจะไม่คืนสภาพเดิมและทำให้วัสดุเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปเหมือนกับหัวกดที่ใช้ในการทดสอบ และจากรูปที่ ๒.๙ (d) และ (e) จะพบว่าเส้นโค้งการกระจัดของโหลดมีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง เนื่องจากวัสดุนั้นมีรอยแตกหรือกดผ่านระนาบของวัสดุที่มีความแข็งต่างกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่อความลึกของรอยกดกระทันหัน

ซึ่งการทดสอบความแข็งหัวกดแบบ Berkovich [9] โดยทั่วไปจะใช้ในการวัดชิ้นงานในระดับไมโครเมตร จะนิยมใช้ในการวัดความแข็งของวัสดุระดับนาโน เพราะว่าผลที่ได้จะช่วยให้ได้รอยกดที่มีเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขอบชัดเจน ดังนั้นในการวัดแบบนี้จะสามารถควบคุมความแม่นยำในการวัดได้ ค่าแรงกดของหัวกดจะมีค่าที่แน่นอนและทำให้สามารถคำนวณค่าความลึกของรอยกดได้ ซึ่งก็คือค่า  $h_c$  (รูปที่ 2.10) ซึ่งสามารถคำนวณหาพื้นที่หน้าตัดของรอยกดได้จาก

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$$

เมื่อกำหนดให้  $\theta = 65.03^\circ$  จะได้

$$A = 24.49h_c^2 \approx 24.5h_c^2 \quad (2.1)$$

เมื่อ  $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของรอยกด ( $\text{nm}^2$ )

$h_c$  คือ ความลึกรอยกดของหัวกด ( $\text{nm.}$ )

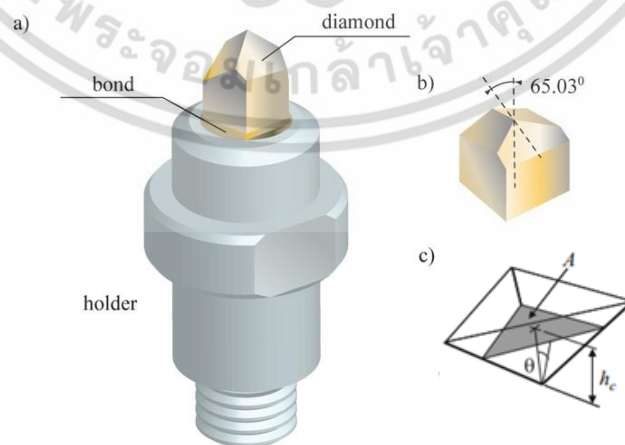
และค่าความแข็งสามารถคำนวณได้จากแรงกดต่อพื้นที่หน้าตัดของรอยกด ซึ่งค่าความแข็งมีหน่วยเป็น  $\text{kgf/mm}^2$  ( $1 \text{ kgf/mm}^2 = 9.8 \times 10^{-3} \text{ GPa}$ ) แสดงดังสมการต่อไปนี้

$$H = \frac{P}{24.5h_c^2} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $H$  คือ ค่าความแข็ง ( $\text{Kgf/mm}^2$ )

$P$  คือ แรงกด ( $\text{Kgf}$ )

$h_c$  คือ ความลึกรอยกดของหัวกด ( $\text{mm.}$ )



รูปที่ 2.10 (a) หัวกดแบบ Berkovich ใช้ทดสอบความแข็งแบบรอยกดระดับนาโน, (b) มุมของพื้นผิวกับเส้นศูนย์กลาง และ (c) รอยกดที่เกิดจากหัวกดแบบ Berkovich [9]

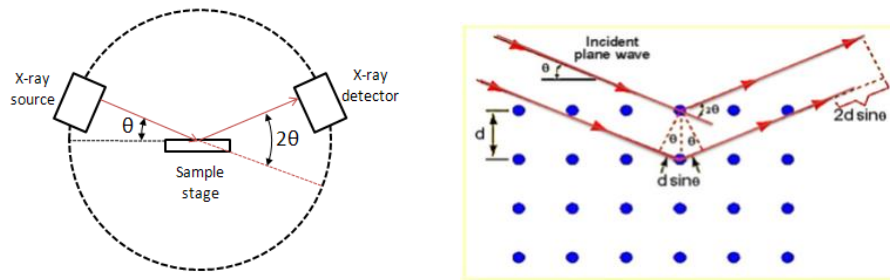
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หั่วกตแบบ Berkovich นั้นถูกออกแบบให้มีสัดส่วนของผิวหน้าและความลึกเหมือนกับหั่วกตแบบวิกเกอร์สและจะมีองศาพื้นผิวกับเส้นศูนย์กลางเท่ากับ  $65.03^\circ$  (ดังรูปที่ 2.10(b)) ซึ่งการทดสอบวัสดุที่มีค่าความแข็งหลากหลายแตกต่างกันจะใช้การปรับน้ำหนักที่ใช้กด ซึ่งในการทดสอบความแข็งแบบนาโนนั้น น้ำหนักกดที่ใช้เพียงไม่กี่มิลลิกรัมและการทดสอบวัสดุที่มีความแข็งสูงจะใช้น้ำหนักกดมากเพื่อให้ได้รอยกดที่ใหญ่พอจะตรวจวัดความลึกของรอยกดได้อย่างแม่นยำ ในทางกลับกันหากวัสดุค่อนข้างอ่อนจะต้องเลือกใช้น้ำหนักกดที่น้อยเพื่อป้องกันไม่ให้หั่วกดจมลึกกลงไปในชิ้นงานมากเกินไป

### 2.3.2 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ [17], [18] หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน เราจึงสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้นมีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลำดับขององค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในตัวอย่าง, คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละหนึ่งหน่วยเซลล์ (Unit cell), ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างและยังสามารถทำการวิเคราะห์หาลำดับของฟิล์มบาง โดยผลที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

เมื่อรังสีเอ็กซ์ถูกยิงตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ  $\theta$  รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะสะท้อนกลับ (การเลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่างโดยจะใช้อุปกรณ์ตรวจจับรับความเข้มของรังสีเอ็กซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ดังรูป 2.11 (a)



รูปที่ 2.11 (a) การทำงานของเครื่อง XRD และ (b) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เมื่อรังสีตกกระทบบนทั้ง 2 ลำ มีเฟสตรงกันทำมุม  $\theta$  กับระนาบ รังสีที่หนึ่งกระทบบนเข้ากับระนาบบนและสะท้อนออกมาทำมุม  $\theta$  กับระนาบ ส่วนรังสีที่สองกระทบบนเข้ากับระนาบถัดไปและสะท้อนออกมาทำมุม  $\theta$  กับระนาบที่สอง รูปที่ 2.11 (b) โดยรังสีที่สองจะเคลื่อนที่เป็นระยะทางเพิ่มขึ้นแทรกสอดกับคลื่นลำที่หนึ่ง ซึ่งคลื่นทั้งสองลำอาจจะแทรกสอดแบบเสริม, หักล้าง หรือแทรกสอดกันแบบไม่ตรงเฟสกันได้ แต่ถ้าจะให้มีการแทรกสอดแบบเสริมกัน ผลต่างของระยะทางที่คลื่นเคลื่อนที่ขึ้นมาขึ้นจะต้องเท่ากับจำนวนเต็ม ( $n$ ) คูณกับความยาวคลื่น เรียกว่า สมการของแบรกก์ดังสมการต่อไปนี้

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.3)$$

เมื่อ  $d$  คือ ค่าระยะระหว่างระนาบ (Å)

$\theta$  คือ มุมแบรกก์ (Radian)

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (0.154 nm)

สำหรับเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์นั้นใช้อาศัยหลักการของแบรกก์ ดังนั้นเมื่อทราบความยาวคลื่นและวัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน ก็สามารถคำนวณหาค่าระยะระหว่างระนาบ ( $d$ -spacing,  $d$ ) ของผลึกได้จากสมการที่ (2.3) ซึ่งได้จากวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของกราฟสามารถระบุระนาบของผลึกซึ่งเป็นเลขดัชนีมิลเลอร์ ( $hkl$ ) นำไปคำนวณหาค่าคงที่ของผลึก (Lattice constant) ซึ่งสมการของวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ คือ Simple cubic, Body center cubic และ Face center cubic แสดงดังสมการที่ (2.4)

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.4)$$

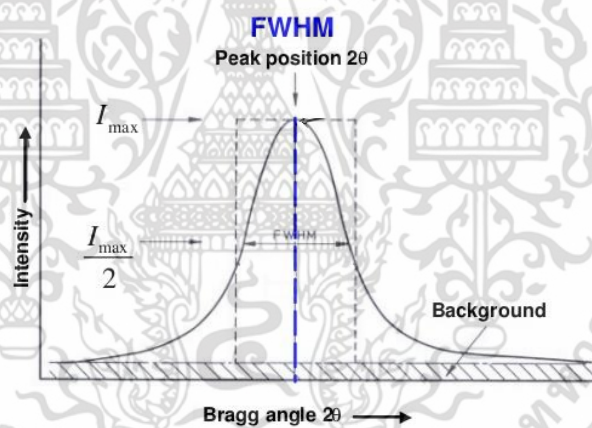
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $a$  คือ ค่าคงที่ของผลึก (Å)  
 $d_{hkl}$  คือ ค่าระยะระหว่างระนาบ (Å)  
 $hkl$  คือ ระนาบของโครงสร้างผลึก

การวัดขนาดผลึก (Grain size) ในการวัดเพื่อหาขนาดของผลึกสามารถทำได้โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังนี้ [8]

$$t = 0.9\lambda/\beta \cos \theta \quad (2.5)$$

เมื่อ  $t$  คือ ขนาดของอนุภาค (nm)  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (0.154 nm)  
 $\beta$  คือ FWHM (Radian)  
 $\theta$  คือ มุมแบรกก์ (Radian)



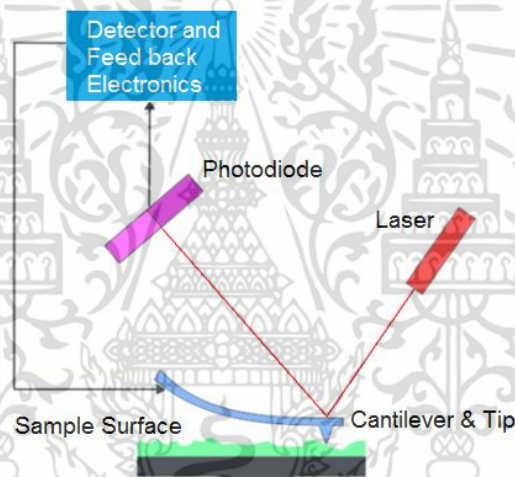
รูปที่ 2.12 ภาพแสดงการหาค่าความกว้างที่ความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของความสูงสูงสุดของกราฟ (Full width at half maximum, FWHM) [8]

ในการคำนวณด้วยวิธีใช้สมการเชอร์เรอร์นั้น เป็นวิธีคำนวณที่ไม่มีการนำความเครียดของฟิล์มตัวอย่างมารวมด้วย ใช้เพียงแค่ขนาดอนุภาคเพียงอย่างเดียว เนื่องจากสมการเชอร์เรอร์นั้นเป็นสมการที่ให้ค่าจากการวัดที่ใกล้เคียงกับอนุภาคจริง แต่จะใช้เมื่ออนุภาคมีขนาดไม่เกิน 100-200 nm และการคำนวณจะไม่รวมองค์ประกอบอื่นที่ส่งผลต่อขนาดความกว้างของกราฟ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

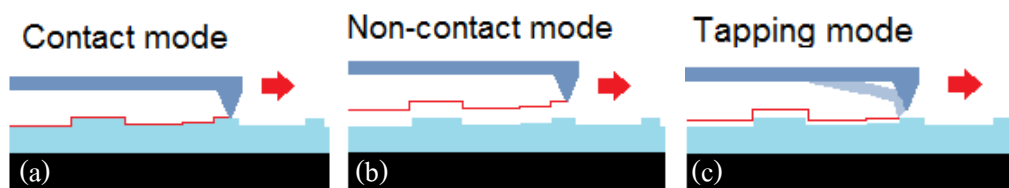
### 2.3.3 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy)

เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy ; AFM) [18] เป็นเทคนิคประเภทหนึ่งในกลุ่มของ Scanning Probe Microscopy ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการวัดพื้นผิวของวัสดุประเภทต่างๆ โดยมีหลักการพื้นฐาน คือ การใช้เข็มตรวจวัดขนาดเล็ก (Probe Tip) เคลื่อนที่สแกนไปทั่วบริเวณต่างๆของผิววัสดุ โดยการควบคุมของตัวไพโซอิเล็กทริกสแกนเนอร์ (Piezoelectric Scanner) ซึ่งสภาพผิวของวัสดุที่ต่างกันออกไปนั้นจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกับเข็มตรวจวัดแตกต่างกันออกไปตามสภาพผิวนั้นๆ โดยที่ตัวคานที่มีเข็มเกาะติดอยู่จะมีการโค้งงอเกิดขึ้น เมื่อมีแรงกระทำระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะเป็นแรงดูดหรือแรงผลักก็ได้ ขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างเข็มปลายแหลมและพื้นผิวตรงจุดนั้น สามารถวัดการโค้งงอได้จากการสะท้อนของเลเซอร์ที่ปลายเข็มไปยังโฟโตดีเทคเตอร์ (Photodiode) จึงทำให้ได้ภาพที่ออกมาสอดคล้องตามสภาพพื้นผิวในแต่ละบริเวณ



รูปที่ 2.13 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

รูปแบบในการศึกษาของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมนั้น จะสามารถศึกษาได้จากการใช้เข็มตรวจวัดขนาดเคลื่อนที่สแกนไปทั่วบริเวณต่างๆของผิววัสดุมี 3 แบบคือ (1) Contact mode, (2) Non-Contact mode และ (3) Tapping mode โดยมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 2.14 ภาพแสดงลักษณะการวัดในรูปแบบ (a) Contact mode, (b) Non-Contact mode และ (c) Tapping mode

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1) การวัดแบบสัมผัสพื้นผิว (Contact mode)

ในรูปแบบนี้เป็นการศึกษาการวัดรูปทรงของชิ้นงานโดยการขยับให้เข็มไถลไปบนผิวงาน (แสดงดังรูปที่ 2.14 (a)) ซึ่งจะทำให้มีแรงผลึกเกิดขึ้น เนื่องจากเข็มกับผิวงานจะอยู่ใกล้กันมากแค่ประมาณ 1-2 อังสตรอม จะทำให้คานมีการโค้งงอ และผลจะมีขนาดที่เปลี่ยนแปลงสอดคล้องกับรูปทรงของผิวงาน แต่วิธีนี้จะมีข้อเสีย คือ ในการที่จะลากเข็มตรวจวัดเคลื่อนที่ไปยังส่วนต่างๆของผิวงานนั้น อาจทำให้เกิดตำหนิ หรือพื้นผิววัสดุเปลี่ยนไปจากเดิม และเกิดความเสียหายบนพื้นผิวงานได้

### 2) การวัดแบบไม่สัมผัสพื้นผิว (Non-Contact mode)

ในรูปแบบนี้จะเป็นการวัดแบบไม่สัมผัสพื้นผิว โดยพัฒนามาจากการวัดแบบ Contact mode โดยที่ระยะห่างของเข็มกับพื้นผิววัสดุจะห่างกันประมาณ 10-100 อังสตรอม (แสดงดังรูปที่ 2.14 (b)) จึงทำให้ไม่มีปัญหาเรื่องความเสียหายที่อาจเกิดขึ้นกับชิ้นงาน และแรงที่กระทำระหว่างตัวคานกับผิวชิ้นงานจะเป็นแรงดึงดูด ซึ่งจะเปลี่ยนไปตามพื้นผิวของชิ้นงาน อย่างไรก็ตาม ในการวัดรูปแบบนี้จะมีข้อจำกัดในเรื่องของความละเอียดของภาพที่เกิดขึ้น ดังนั้น สัญญาณการเปลี่ยนแปลงจึงอาจไวต่อสิ่งแปลกปลอมที่อยู่บนผิวงาน

### 3) การวัดแบบผสม (Tapping mode)

รูปแบบนี้เป็นรูปแบบการวัดที่เอาเทคนิค Contact mode กับ Non-Contact mode รวมกัน ทำให้การวัดด้วยเทคนิคนี้จะยังคงให้มีการสัมผัสกันระหว่างเข็มผิวงานในระยะที่ใกล้กันมาก (แสดงดังรูปที่ 2.14 (c)) เพื่อให้เกิดภาพที่ชัดเจนขึ้น ในขณะที่เดียวกัน ก็ยังมีการสั่นหรือขยับเข็มปลายแหลมให้เคลื่อนที่ขึ้นลงไปพร้อมๆกับการเคลื่อนที่สแกนไปยังพื้นผิวบริเวณต่างๆบนผิวงาน จึงเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาการลากไถลเข็มไปบนผิวงานและเกิดความเสียหายต่อผิวงานได้

## 2.3.4 การทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบาง

การกัดกร่อน (Corrosion) คือปฏิกิริยาระหว่างวัสดุโลหะกับสิ่งแวดล้อมซึ่งนำไปสู่การเสื่อมสภาพของวัสดุนั้น และยังผลให้ความสามารถในการทำหน้าที่ของวัสดุดังกล่าวเสียไป โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเป็นปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี การกัดกร่อนสามารถจำแนกออกเป็นหมวดหมู่ได้หลายลักษณะโดยใช้เกณฑ์ต่างๆกัน เช่น จำแนกตามกลไก ตามลักษณะทางกายภาพ หรือตามตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการกัดกร่อน คือ

1) การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ (Uniform corrosion) เกิดขึ้นทั่วทั้งผิวหน้าของวัสดุที่สัมผัสกับสิ่งแวดล้อมแบบสม่ำเสมอ สามารถประยุกต์ใช้กฎของฟาราเดย์ในการคำนวณหาอัตราการกัดกร่อนในมิติต่างๆได้ เช่น มวลต่อพื้นที่ต่อเวลา ความลึกของการกัดกร่อนต่อเวลา

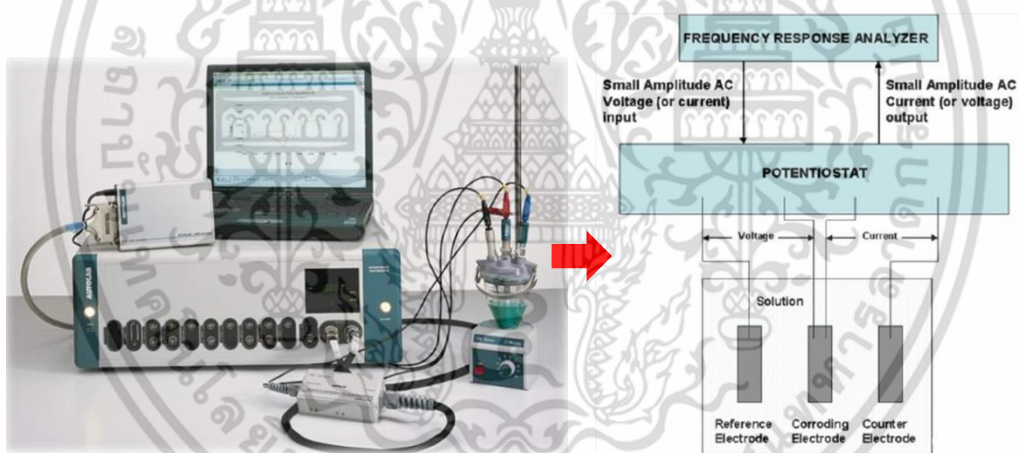
2) การกัดกร่อนในบริเวณจำเพาะ (Localized corrosion) เกิดขึ้นเฉพาะในบริเวณใดบริเวณหนึ่ง ไม่เกิดขึ้นทั่วทั้งผิวหน้าของวัสดุ ในบางกรณีอาจจะไม่สามารถสังเกตเห็นการกัดกร่อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบนี้ได้ด้วยตาเปล่า เช่น การกัดกร่อนแบบกัลวานิก (Galvanic corrosion), การสูญเสียส่วนเจือ (Dealloying), การกัดกร่อนแบบหลุม (Pitting corrosion) และ การกัดกร่อนบริเวณซอก (Crevice corrosion) เป็นต้น

การทดสอบการกัดกร่อนทางไฟฟ้าเคมีด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทกัลวานอสแตท (Potentiostat galvanostat) มีหลักการการทำงานโดยวัดค่าแรงขับเคลื่อนไฟฟ้า (Electromotive force, emf) หรือค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าของเซลล์ไฟฟ้าเคมี โดยต่อเข้ากับแหล่งจ่ายศักย์ไฟฟ้า คือ เครื่องโพเทนชิโอสแตท โดยขั้วไฟฟ้า (Electrode) ที่ใช้มี 3 ส่วนดังนี้ (รูปที่ 2.15)

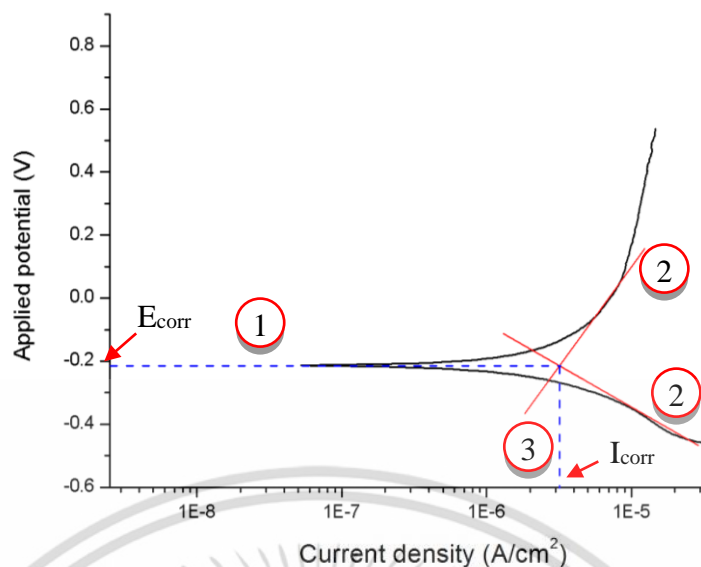
- 1) ขั้วอ้างอิง (Reference electrode) เมื่อวัดเทียบกับขั้วไฟฟ้าที่ติดตั้งขึ้นงานทดสอบ จะได้ ศักย์ไฟฟ้าของโลหะนั้น
- 2) Counter electrode เป็นขั้วอ้างอิงเมื่อวัดเทียบกับขั้วไฟฟ้าทำงานจะได้กระแสไฟฟ้าของโลหะนั้น
- 3) ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode) เป็นโลหะที่ต้องการทดสอบ



รูปที่ 2.15 เครื่องโพเทนชิโอสแตทกัลวานอสแตท (Potentiostat galvanostat) และแผนภาพของระบบ

ผลการทดสอบที่ได้จากเครื่องโพเทนชิโอสแตท คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (Current density) และศักย์ไฟฟ้า (ในช่วงที่สนใจทดสอบมีหน่วยเป็นโวลต์) เมื่อนำค่าทั้งสอง มาพล็อตกราฟ แสดงความสัมพันธ์จะได้ Polarization curve ดังแสดงในรูปที่ 2.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า กับกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการทดสอบทางไฟฟ้าเคมี

จากรูปที่ 2.16 แสดงวิธีการหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน โดยลากเส้นตรงตัดแกน Y ตำแหน่งเส้นตรงหมายเลข (1) ที่ค่าความหนาแน่นของกระแสต่ำที่สุด (แกน X) จะเกิดจุดตัดบนแกน Y นั่นคือค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อน ( $E_{corr}$ ) และค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนหาได้จากการลากเส้นตรงหมายเลข (2) จะต้องสัมผัสกับเส้นโค้งโพลาไรเซชันสองเส้น ซึ่งเส้นตรงหมายเลข (2) ทั้งสองเส้นต้องเกิดจุดตัดจุดเดียวกันบนเส้นตรงหมายเลข (1) ดังรูปที่ 2.16 จากนั้นให้ลากเส้นตรงหมายเลข (3) จากจุดตัดของเส้นตรงหมายเลข (1) และ (2) นั้นลงมาตัดที่แกน X ตำแหน่งเส้นตรงที่ตัดแกน X นั่นคือค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ศักย์ไฟฟ้าในการกัดกร่อนจะเป็นตัวบอกความยากง่ายในการเกิดการกัดกร่อนของชิ้นงาน ส่วนกระแสการกัดกร่อนจะเป็นตัวบอกอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงาน

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อประยุกต์เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ลงบนชิ้นงานโลหะสำหรับใช้เป็นเครื่องประดับ ซึ่งต้องมีการทดสอบคุณสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนกับเหงื่อของมนุษย์โดยใช้สารละลายเหงื่อเทียม[19] ดังนั้นในขั้นตอนนี้จะนำชิ้นงานที่ไม่ถูกเคลือบผิวของวัสดุรองรับและชิ้นงานที่เคลือบด้วยฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ไปทดสอบการกัดกร่อนด้วยเครื่องโพเทนทิโอสแตท (Potentiostat) ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมสารละลายเหงื่อเทียมดังต่อไปนี้

ตารางที่ 2.1 อัตราส่วนของสารเคมีในการสังเคราะห์เหงื่อเทียม [19]

สารเคมี	ปริมาณสัดส่วน
โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)	7.5 g.
โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl)	1.2 g.
ยูเรีย (CH <sub>4</sub> NO)	1 g.
กรดแลกติก (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	0.25 ml.
น้ำกลั่น	1 l.

การเตรียมสารละลายเหงื่อเทียมที่สังเคราะห์ขึ้นจากสารเคมีเพื่อใช้ในการทดสอบ (ตารางที่ 2.1) ซึ่งเมื่อทำการผสมสารเคมี และทำการวัดค่าความเป็นกรดต่าง (pH) รวมไปถึงควบคุมสภาพภายนอกในการทดลองให้คงที่คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 27 °C, ความเป็นกรดต่างของสารละลายเหงื่อสังเคราะห์ pH = 4.30 และพื้นที่สัมผัสของสารละลายกับชิ้นงาน เท่ากับ 1 cm<sup>2</sup>

### 2.3.5 การวิเคราะห์สมบัติการมองเห็นและการวัดสี

การมองเห็นสีของมนุษย์ เกิดจากแสงที่สะท้อนจากวัตถุนั้นมากระทบตาเราและส่งไปสมอง เพื่อแปลออกมาเป็นสีที่เห็น ดังนั้นในการมองเห็นจึงมีปัจจัยอยู่ 3 อย่าง คือ แหล่งกำเนิดแสง วัตถุที่มีสี และสายตาของผู้สังเกต ดังที่กล่าวไว้แล้วว่า เมื่อแสงจากแหล่งกำเนิดแสงส่องมาตกกระทบวัตถุที่มีสี จะสะท้อนเข้าสู่ตา และตาของมนุษย์จะระจางไวต่อแม่แสง 3 สี คือ สีแดง สีเขียว และสีน้ำเงิน การมองเห็นด้วยตาจะบ่งบอกลักษณะของวัตถุได้ 3 ลักษณะคือ

- 1) สีที่ปรากฏในการมองเห็น เช่น สีแดง สีเขียว หรือสีน้ำเงิน เรียกว่า Hue
- 2) ความสว่างของสีซึ่งเป็นการสะท้อนของแสงที่มีค่าต่างกันเรียกว่า Lightness
- 3) ความสดใส ความเข้มและความบริสุทธิ์ของสี เรียกว่า Chroma

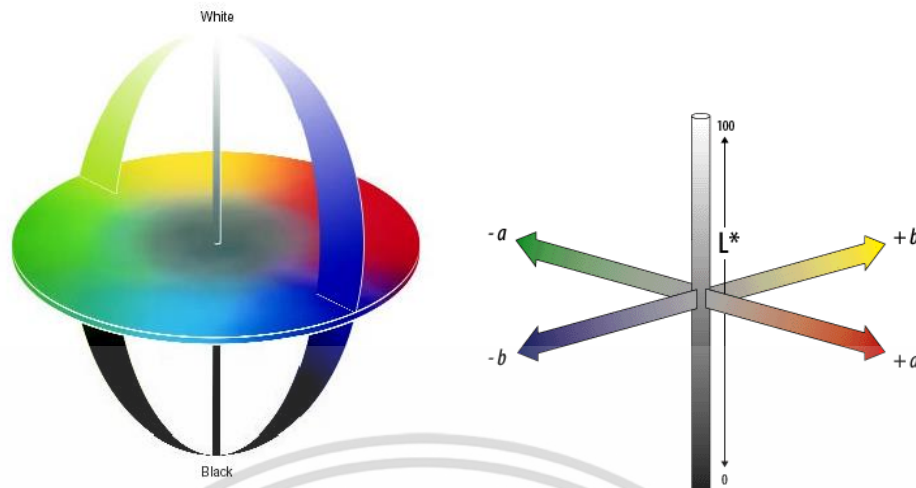
จากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นแล้วว่าการมองของมนุษย์ต่อวัตถุที่มีสีนั้นจะเป็นการมองเห็นที่แตกต่างกันไป ดังนั้นถ้าวัตถุที่มีสีหรือผลิตภัณฑ์ที่ผลิตขึ้นมานั้นมีสีที่สม่ำเสมอและเป็นมาตรฐานสากลแล้ว การวัดสีจะบอกลักษณะของสีให้เป็นที่เข้าใจในระดับสากลได้

ในการวัดสีของวัตถุจากเครื่องวัดสีต้องอาศัยแหล่งกำเนิดแสงประดิษฐ์ ที่เมื่อให้แสงออกมาแล้วสามารถที่จะวัดการกระจายพลังงานที่แต่ละความยาวคลื่นได้ด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) และด้วยผลของแหล่งกำเนิดแสงที่ต่างกันจะมีผลให้การมองเห็นสีที่ต่างกัน ดังนั้นระบบ CIE จึงได้มีการกำหนดมาตรฐานของแหล่งกำเนิดแสงขึ้น มีรายละเอียดดังนี้ คือ

- 1) Illuminant A มีการกระจายพลังงานใกล้เคียงกับหลอดไฟทังสเตน หรือหลอดไฟ Incandescence ที่มี Color temperature ประมาณ 2848 K
- 2) Illuminant B เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ได้จากหลอด Illuminant A ที่ผ่านตัวกรองแสงแล้ว ให้แสงแดดตอนเที่ยง โดยมี Color temperature ประมาณ 4900 K
- 3) Illuminant C เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ได้จากหลอด Illuminant A ที่ผ่านตัวกรองแสงแล้ว ให้แสงแดดตอนกลางวัน โดยมี Color temperature ประมาณ 6700 K
- 4) Illuminant D เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ใช้แทนแสงแดดตอนกลางวัน แต่มีความละเอียดของ Color temperature ที่ต่างกันเช่น  $D_{65}$  และ  $D_{75}$  โดยที่  $D_{65}$  เป็นแสงแดดตอนกลางวันที่มี Color temperature 6500 K และ  $D_{75}$  เป็นแสงแดดตอนกลางวันที่มี Color temperature 7500 K และเรานิยมที่จะใช้  $D_{65}$  เป็นแหล่งกำเนิดแสงในการวัดของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ นั้นที่สามารถวัดแสงสีให้ออกมาในรูปแบบของความยาวคลื่นแสงที่เป็นตัวเลขได้ ซึ่งจะวัดปริมาณการสะท้อนแสงของวัตถุเทียบกับมาตรฐานอ้างอิงที่เป็น Reflectance curve วัตถุที่มีสีแตกต่างกันจะมี reflectance curve ต่างกัน วัตถุที่มีสีต่างกันเมื่อสะท้อนแสงของสีนั้นออกมาก็จะมีความยาวคลื่นต่างกันโดยที่แสงสีน้ำเงิน มีความยาวคลื่นที่ 430-460 นาโนเมตร, แสงสีเขียว มีความยาวคลื่นที่ 500-580 นาโนเมตร และแสงสีแดง มีความยาวคลื่นที่ 620-780 นาโนเมตร ระบบการวัดสีในเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์นั้นมีอยู่หลายระบบ คือ ระบบ Munsell, ระบบ Tristimulus value, ระบบ Chromaticity coordinate และระบบ CIE  $L^*a^*b^*$  เป็นต้น ซึ่งระบบที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือระบบ CIE  $L^*a^*b^*$  มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ระบบ CIE (Commission International de L'Eclairage, CIE) ได้พัฒนาระบบของการวัดสีในรูปแบบของความเป็นจริงที่ไม่ต้องอาศัยประสบการณ์ หรือความคิดของมนุษย์ในการวัดสี (ระบบ Munsell) การวัดสีระบบ CIE นี้มีข้อดีคือ เป็นระบบที่ไม่ขึ้นกับการมองเห็นของแต่ละบุคคล เป็นระบบที่วัดสีออกมาเป็นตัวเลข เป็นระบบที่สามารถนำไปคำนวณ และทำนายสูตรสีผสมได้ด้วย ดังนั้น การมองเห็นสีของวัตถุ ที่เกิดจากแหล่งกำเนิดแสง วัตถุที่มีสี และสายตามนุษย์ ถ้าเราสามารถวัดออกมาเป็นตัวเลขได้ก็สามารถวัดค่าสีออกมาเป็นตัวเลขได้ ระบบ CIE เป็นวิธีการที่สามารถระบุความหมายของสีได้ชัดเจนขึ้น ซึ่งค่าที่ได้เป็น



รูปที่ 2.17 CIELAB ซึ่งมีลักษณะของแกนสี (Color space) [10]

โดยที่ค่า  $a^*$  และ  $b^*$  เป็นค่าที่ระบุความเป็นสี ส่วนความสว่างของสีเป็นค่า  $L^*$  และวิธีการวัดสีโดยวิธีการนี้สามารถที่จะนำมาใช้ในการบอกค่าความแตกต่างของสีได้ ซึ่งระบบ CIE  $L^*a^*b^*$  เป็นวิธีการวัดสีที่ใช้ลักษณะของ Color space ดังรูปที่ 2.17 และในการหาความแตกต่างของสี ( $\Delta E$ ) ที่เป็นตัวเลขนั้นเมื่อพิจารณาจากรูป ในการเปรียบเทียบค่าสี 2 จุด ในระบบซึ่งสองจุดนี้จะมีระยะห่างกันในระบบเท่าไร ก็จะเป็นตัวบ่งบอกถึงความแตกต่างของสี ดังสมการต่อไปนี้

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (2.6)$$

โดยที่  $\Delta E$  คือค่าความแตกต่างของสี ซึ่งความหมายค่าของ  $a^*$  และ  $b^*$  ในระบบของ CIE คือ

1. แกน  $a^*$  ที่เป็น (+) สีจะเป็นไปในทิศทางสีแดง, เป็น (-) สีจะเป็นไปในทิศทางสีเขียว
2. แกน  $b^*$  ที่เป็น (+) สีจะเป็นไปในทิศทางสีเหลือง, เป็น (-) สีจะเป็นไปในทิศทางสีน้ำเงิน

โดยกำหนดให้  $L^*$  ใช้กำหนดค่าความสว่าง (Lightness) มีค่าอยู่ระหว่าง 0 -100 ในกรณีที่  $L = 0$  จะมองเห็นเป็นสีดำ และ  $L = 100$  จะมองเห็นเป็นสีขาว (ค่าที่ทำให้มองเห็นเนื้อสีเด่นชัดจะเป็นค่ากลางๆ ประมาณ 50 - 60 ถ้าต่ำกว่านี้เนื้อสีจะค่อนข้างไปทางสีดำมืด แต่ถ้าสูงกว่านี้เนื้อสีจะค่อนข้างสว่าง หรือจางลง)

## 2.4 การทบทวนวรรณกรรมและคุณสมบัติฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (Titanium nitride, TiN)

ไทเทเนียมไนไตรด์เป็นสารประกอบเซรามิกส์ ซึ่งมีคุณสมบัติโดดเด่นเป็นที่น่าสนใจหลายประการ เช่น มีความเสถียรสูง ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีกว่าเหล็กกล้าไร้สนิมและซูเปอร์อัลลอย แต่จะเกิดการกัดกร่อนได้ด้วยสารละลายกรดแก่ (HF+HNO) หรือสารละลายด่างแก่ (KOH) ที่อุณหภูมิสูง แต่ค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาในสภาวะอื่น นอกจากนี้เมื่ออยู่ในสภาพฟิล์มบางจะมีความแข็งสูง ถ้าเคลือบบนแม่พิมพ์โลหะและลูกรีดโลหะจะทำให้มีอายุการใช้งานที่สูงขึ้น ที่สำคัญไทเทเนียมไนไตรด์ยังสามารถทนต่ออุณหภูมิสูง และมีสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ[1] จึงเหมาะสำหรับใช้เคลือบอุปกรณ์ตัดเฉาะ เช่น ดอกสว่าน มีดกลึง ซึ่งสามารถช่วยลดอัตราการสึกกร่อนได้ดี นอกจากนี้ยังมีการนำไทเทเนียมไนไตรด์ไปใช้เคลือบเป็นขั้วต่อตัวนำกับสารกึ่งตัวนำก่อนถึงชั้นอลูมิเนียม เพราะนำไฟฟ้าได้ และเป็นแนวกันไม่ให้อลูมิเนียมแพร่ผสมกับสารกึ่งตัวนำเมื่ออุณหภูมิใช้งานสูง[2] ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้สารกึ่งตัวนำเสื่อมสภาพ และที่สำคัญไทเทเนียมไนไตรด์มีสีทองสวยงามจึงเหมาะอย่างยิ่งที่จะนำมาทำเครื่องประดับ เช่น แหวน ตุ้มหู กำไล กรอบแว่นตา ฯลฯ ซึ่งจะทำให้เครื่องประดับเหล่านี้มีความสวยงามและคงทน งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีดังต่อไปนี้

Clarke, 1977 [15] ทำการเคลือบฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีรีแอคทีฟสเปคเตอรริง ที่แรงดันไฟฟ้าดิซชาร์จ 1000 V และความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า 100 W/cm<sup>2</sup> โดยเปลี่ยนอัตราส่วนผสมแก๊สไนโตรเจนและแก๊สอาร์กอนที่ค่าต่างๆ พบว่าการเคลือบให้สีต่างกันตามอัตราส่วนผสม จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) สรุปได้ว่า ที่ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนมีค่าต่ำ สีของฟิล์มจะปรากฏเป็นสีเงินของไทเทเนียม เมื่อความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนสูงขึ้นจะปรากฏสีเหลืองอ่อน เมื่อเพิ่มความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนให้สูงขึ้นอีกสีจะเปลี่ยนเป็นสีทองและเข้มขึ้นจนเป็นสีแดงเข้ม

L.Combadiere, 1996 [13] ได้ศึกษาอิทธิพลอุณหภูมิของวัสดุรองรับ ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะของพื้นผิวฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยเคลือบด้วยวิธีแมกนีตรอนสเปคเตอรริง พบว่าที่ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนคงที่ โครงสร้างของฟิล์มบางจะแปรตามอุณหภูมิเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD ฟิล์มบางมีแนวโน้มที่มีความหนาแน่นและความเป็นระนาบที่ (311), (111) และ (200) ที่อุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงกว่า 300 °C ซึ่งฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกของ TiN ในทางตรงกันข้ามเมื่ออุณหภูมิของวัสดุรองรับต่ำกว่า 300 °C ทำให้โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางมีอัตราส่วนของ N/Ti จะมากกว่า ซึ่งทำให้อะตอมของไนโตรเจนเกิดหลุดออก (desorption) จากฟิล์มบางในการเคลือบ

Wittmer, 1985 [16] อธิบายความสัมพันธ์ของปริมาณแก๊สไนโตรเจนกับโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ว่า ไทเทเนียมบริสุทธิ์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) เมื่อความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนสูงขึ้น อะตอมของไนโตรเจนจะแทรกตัวในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียม

ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนจากเฮกซะโกนอลเป็นเตตราโกนอล (tetragonal) เมื่ออัตราส่วนของไทเทเนียมต่อไนโตรเจน เท่ากับ 2:1 เนื่องจากการแทรกตัวของไนโตรเจนมีเพียงครึ่งหนึ่งของช่องว่าง ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนรูปลักษณ์ย่อย ฟิล์มมีสีเหลืองอ่อน เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นจะเกิดสารประกอบ 2 ชนิด คือ  $Ti_2N$  และ  $TiN$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face centered cubic) ตามลำดับ โดยฟิล์มจะมีสีทองมากขึ้น ฟิล์มจะมีสีทองปลั่งเมื่อมีสารประกอบ  $TiN$  เพียงเฟซเดียว นั่นคือไนโตรเจนแทรกตัวเต็มช่องว่างทั้งหมดเป็นปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) และถ้าเพิ่มปริมาณของแก๊สไนโตรเจนมากกว่านี้ฟิล์มบางจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลบรอนซ์ ทองแดงจนกระทั่งมีสีแดงเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนมากเกินไป

Duh และ Dong, 1993 [14] พบว่า อัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนมีอิทธิพลอย่างเห็นได้ชัดต่อระนาบและโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยที่อัตราการเคลือบจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไนโตรเจนลดลง โครงสร้างของผลึกแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เกิดเมื่ออัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนอยู่ในช่วง 90/10 ถึง 70/30 และที่อัตราส่วน 95/5 และ 60/40 ไม่พบระนาบของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

XU Xuan-qian, 2005 [12] หาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน (Si (100)) ที่เงื่อนไขของอุณหภูมิ ปริมาณกระแสไฟฟ้าของสปัตเตอริง และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนต่อแก๊สอาร์กอน ที่แตกต่างกันในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ จากผลงานวิจัยพบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C ปริมาณกระแสไฟฟ้าของสปัตเตอริง 1.6 A และใช้แก๊สรีแอคทีฟเป็นแก๊สไนโตรเจน ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้นั้นเมื่อพลังงานพื้นผิว (Surface energy) มีค่าลดลงทำให้เกิดระนาบที่โดดเด่นคือระนาบ (200)

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิควิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เป็นเทคนิคการพัฒนาพื้นผิวที่สำคัญสำหรับการป้องกันและการตกแต่ง เนื่องจากมีสีทองและคุณสมบัติเชิงกลที่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้กับเครื่องประดับ ยังมีความต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ถือว่าเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้สามารถยืดอายุการใช้งานในสภาพแวดล้อมที่ไม่เหมาะสม ในงานวิจัยนี้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ถูกเคลือบลงบนวัสดุรองรับซิลิกอน (Si (100)) และสแตนเลส (SS316L) โดยเทคนิควิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง เพื่อศึกษาผลกระทบบของอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่อคุณสมบัติฟิล์มบางที่เคลือบ เช่น โครงสร้างผลึก, ลักษณะพื้นผิว, คุณสมบัติเชิงกล, สีและการกัดกร่อน เพื่อหาเงื่อนไขและพารามิเตอร์หลักที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางที่ทำให้ได้สมบัติของฟิล์มที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เคลือบลงบนเครื่องประดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

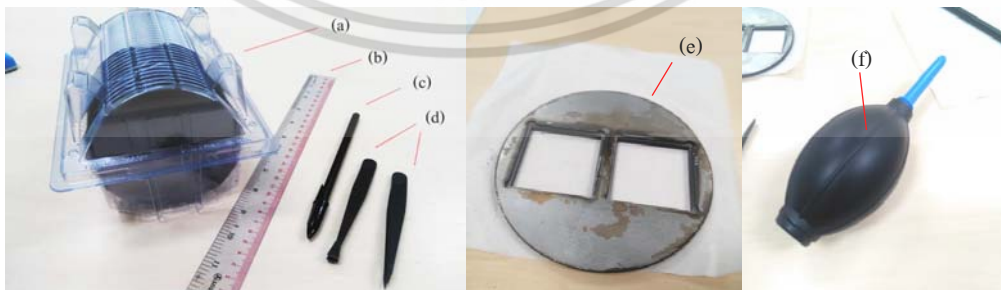
ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนวิธีการดำเนินงานวิจัยซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ (1) การเตรียมวัสดุรองรับเพื่อใช้ในการเคลือบฟิล์ม, (2) การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง และ (3) ลำดับขั้นตอนของการวิเคราะห์ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 3.1 การเตรียมวัสดุรองรับเพื่อใช้ในการเคลือบฟิล์ม

##### 3.1.1 การเตรียมแผ่นซิลิกอนเป็นวัสดุรองรับ

การเคลือบฟิล์มในแต่ละครั้งนั้นต้องหาเงื่อนไขการเตรียมฟิล์มที่เหมาะสม เพื่อง่ายต่อการนำไปวิเคราะห์ ในเบื้องต้นผู้วิจัยใช้วัสดุรองรับเป็นซิลิกอน (Si (100)) ในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ เพื่อศึกษาและหาเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบาง โดยมีอุปกรณ์และวิธีการดังต่อไปนี้

- 1) อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมแผ่นซิลิกอน สำหรับใช้เป็นวัสดุรองรับในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ซึ่งมีดังต่อไปนี้
  1. แผ่นซิลิกอน (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 cm.) 2 แผ่น
  2. ปากกาหัวเพชร
  3. คีมคีบหัวพลาสติก
  4. ไม้บรรทัด
  5. ดิสก์สำหรับใส่ซิลิกอนในเครื่องสปัตเตอริง
  6. ที่เป่าลมยาง



รูปที่ 3.1 แสดงภาพแสดงอุปกรณ์ในการเตรียมแผ่นรองรับ (a) แผ่นซิลิกอน (Si (100)), (b) ไม้บรรทัดพลาสติก, (c) ปากกาหัวเพชร, (d) คีมคีบหัวพลาสติก, (e) ดิสก์สำหรับใส่ซิลิกอนในเครื่องสปัตเตอริง และ (f) ที่เป่าลมยาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2) ขั้นตอนการตัดแผ่นซิลิกอน

1. ผู้วิจัยต้องสวมหน้ากากปิดปาก ถุงมือยาง และแว่นตา เพื่อป้องกันเศษจากแผ่นซิลิกอนไม่ให้กระเด็นเข้าตา ป้องกันไขมันและสิ่งสกปรกที่อาจติดบนแผ่นซิลิกอนจากการสัมผัสขณะทำการตัด

2. ใช้คีมคีบแผ่นซิลิกอนวางลงบนกระดาษ A4 โดยให้ด้านที่ขีดเงาอยู่บน แผ่นซิลิกอนจะมีทิศทางในการตัดสามารถสังเกตที่แผ่นซิลิกอนวงกลมจะมีหนึ่งด้านที่เป็นด้านตรง ซึ่งจะสามารถตัดได้สองทิศทางคือ ตั้งฉากหรือขนานกับด้านที่เป็นด้านตรงได้เท่านั้น ให้วัดจากฝั่งด้านตรงเข้ามา 3 cm. ใช้ปากกาหัวเพชรขีดทำรอยบริเวณตรงขอบไว้ 2-3 mm.

3. ใช้คีมพลาสติกสองอันจับแผ่นซิลิกอนไว้ พยายามจับให้ใกล้กับรอยที่ขีดไว้มากที่สุด และระวังไม่ให้คีมเข้าไปลึกจนเกินไป ทำการบิดข้อมือออกจากกันเล็กน้อยจะทำให้แผ่นซิลิกอนหักออกจากกันได้ตามแนวที่ขีดเอาไว้



รูปที่ 3.2 แสดงวิธีการหักแผ่นซิลิกอนออกจากกัน

4. วัดซิลิกอนจากริมสุดของซิลิกอนเข้ามา 3 cm. ทำรอยบนซิลิกอนแล้วใช้คีมคีบหักซิลิกอนออกจากกัน (เหมือนในขั้นตอนที่ 2 และ 3)



รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนการวัดซิลิกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. นำชิ้นส่วนที่ได้มาวัดขนาดกับดิสก์ว่าใช้ได้หรือไม่ (เนื่องจากดิสก์ใส่แผ่นรองรับนั้นมีขนาด 3x3 cm.) ใ้ใช้ที่เป่าลมเป่าเศษซิลิกอนออก เมื่อได้ขนาดตามที่ต้องการสามารถนำซิลิกอนแผ่นนั้นเก็บในกล่องเตรียมทำความสะอาดในขั้นตอนต่อไป

3) การทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนที่ได้จากการตัด เพื่อขจัดคราบไขมันและสิ่งสกปรกที่ติดอยู่บนผิวของแผ่นซิลิกอนสำหรับใช้ในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ดังต่อไปนี้

1. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide,  $H_2O_2$ )
2. กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid,  $H_2O_4$ )
3. อะซีโตน (Acetone,  $CH_3COCH_3$ )
4. กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF)
5. เมทานอล (Methanol)
6. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic)
7. ปีกเกอร์และคีมคีบ



รูปที่ 3.4 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการล้างแผ่นซิลิกอน (Si (100)) คือ (a) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ), (b) กรดซัลฟิวริก ( $H_2O_4$ ), (c) อะซีโตน ( $CH_3COCH_3$ ), (d) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF), และ (e) เมทานอล (Methanol)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4) ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นซิลิกอน

1. ผู้วิจัยต้องสวมหน้ากากปิดปาก ถุงมือยาง และแว่นตา เพื่อป้องกันสารเคมีกระเด็นเข้าตา และสัมผัสกับผิวหนัง ขั้นตอนการล้างทำความสะอาดทุกขั้นตอนนั้นต้องทำภายในตู้ดูดอากาศเท่านั้น

2. นำสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ผสมกับกรดซัลฟิวริก ในอัตราส่วน 1:3 โดยที่เทกรดซัลฟิวริกลงในบีกเกอร์ก่อน 3 ส่วน แล้วค่อย ๆ เทไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จนกระทั่งได้อัตราส่วนเท่ากับ 1 ส่วน (ในขั้นตอนนี้ให้ระวังกรดกระเด็นเข้าตา เนื่องจากเมื่อกรดซัลฟิวริกผสมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แล้วจะทำปฏิกิริยากันทำให้เกิดฟองฟูและความร้อน) ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ภาพแสดงการผสมกรดระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดซัลฟิวริก

3. นำแผ่นซิลิกอนแช่ลงในกรดที่เตรียมไว้ เพื่อขจัดสิ่งสกปรกคราบไขมันและออกไซด์ที่อยู่บนผิวหน้าของแผ่นซิลิกอน โดยใช้ปากคีบพลาสติกคีบแผ่นซิลิกอนลงในบีกเกอร์ โดยให้ด้านหน้าของแผ่นซิลิกอนหงายขึ้น หากมีหลายแผ่นให้วางโดยที่ไม่ให้หน้าซิลิกอนทับกัน จับเวลา 10 นาที

4. เทสารละลายอะซีโตนใส่ในบีกเกอร์อีกอันในปริมาณ 200 ml. (ให้ท่วมแผ่นซิลิกอน) และนำบีกเกอร์อะซีโตนใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิกเตรียมไว้ เพื่อใช้อะซีโตนเป็นตัวทำละลายกรดที่ใช้ทำความสะอาดแผ่นซิลิกอน

5. ขั้นตอนต่อมาให้ใช้คีบคีบแผ่นซิลิกอนในบีกเกอร์ที่แช่กรดขึ้นมาทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นฉีดให้ทั่วบริเวณผิวนานๆ และนำไปแช่ลงในบีกเกอร์อะซีโตน เปิดเครื่องอัลตราโซนิกใช้จับเวลา 10 นาที



รูปที่ 3.6 ภาพแสดงเครื่องอัลตราโซนิคขณะกำลังทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนด้วยอะซีโตน

6. เมื่อครบเวลาแล้วให้นำแผ่นซิลิกอนแช่ในบีกเกอร์เมทานอลใส่ลงในเครื่องอัลตราโซนิค จับเวลา 10 นาที เป็นการใส่สารละลายเมทานอลเป็นตัวทำละลายอะซีโตนจากแผ่นซิลิกอน
7. เมื่อครบ 10 นาที นำแผ่นซิลิกอนล้างฉีดทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นอีกครั้ง
8. ขั้นตอนต่อมา นำกรดไฮโดรฟลูออริกเตรียมลงในถ้วยพลาสติกผสมกับน้ำกลั่นในอัตราส่วน 1:10 แล้วนำแผ่นซิลิกอนมาแช่ในสารละลายกรดไฮโดรฟลูออริกใช้เวลาประมาณ 1 นาที เพื่อเป็นการปรับสภาพพื้นผิวและล้างสารเคลือบผิวหน้าบนแผ่นซิลิกอน เมื่อเสร็จแล้วให้ทำความสะอาดแผ่นซิลิกอนด้วยน้ำกลั่นและเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน
9. นำแผ่นซิลิกอนที่ทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วเก็บลงในกล่อง และนำไปเก็บไว้ในตู้เก็บความชื้น เพื่อป้องกันความชื้นและฝุ่นละออง

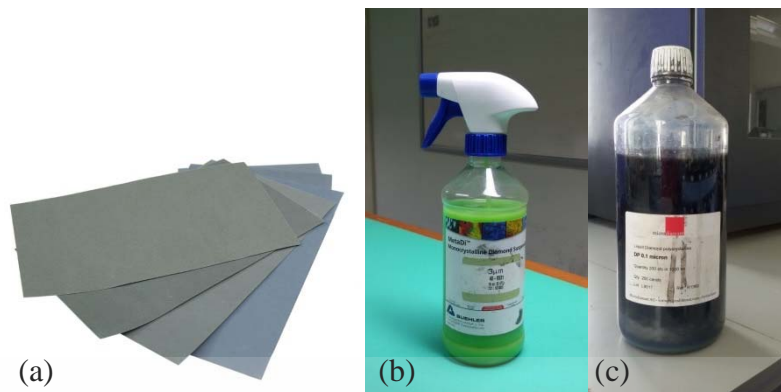
### 3.1.2. การเตรียมแผ่นสแตนเลส SS316L เป็นวัสดุรองรับ

เมื่อได้เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ให้นำเงื่อนไขที่ได้ใช้ในการเคลือบฟิล์มลงบนวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลส (SS316L) ซึ่งเป็นวัสดุชนิดเดียวกับเครื่องประดับ มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

#### 1) ขั้นตอนการเตรียมแผ่นสแตนเลสใช้เป็นวัสดุรองรับในการเคลือบฟิล์ม

1. ตัดแผ่นสแตนเลสเกรด SS316L (ขนาด  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ ) ด้วยเลเซอร์หรือเครื่องตัดเพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับในการเคลือบฟิล์ม
2. นำแผ่นสแตนเลสที่ตัดเสร็จแล้วมาขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600, 1,000, 2,000 และ 4,000 ระยะเวลาในการขัดอย่างละ 30 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำมาขัดด้วยน้ำยาขัดเพชร (Monocrystalline diamond suspension) ความละเอียด  $3 \mu\text{m}$  และ (Liquid diamond polycrystalline) ความละเอียด  $0.1 \mu\text{m}$  เป็นเวลา 30 นาทีและ 10 นาที ตามลำดับ แสดงดังรูปที่

3.7 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 (a) กระดาษทราย, (b) น้ำยาขัดเพชร 3  $\mu\text{m}$  และ (c) น้ำยาขัดเพชร 0.1  $\mu\text{m}$

3. นำแผ่นสแตนเลสที่ขัดเสร็จแล้วไปล้างด้วยน้ำยาล้างจาน เพื่อขจัดไขมันและเศษเหล็กออกจากผิว และเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจนเตรียมเอาไปล้างทำความสะอาดด้วยสารเคมีอีกครั้ง



รูปที่ 3.8 ล้างแผ่นสแตนเลสด้วยน้ำยาล้างจาน

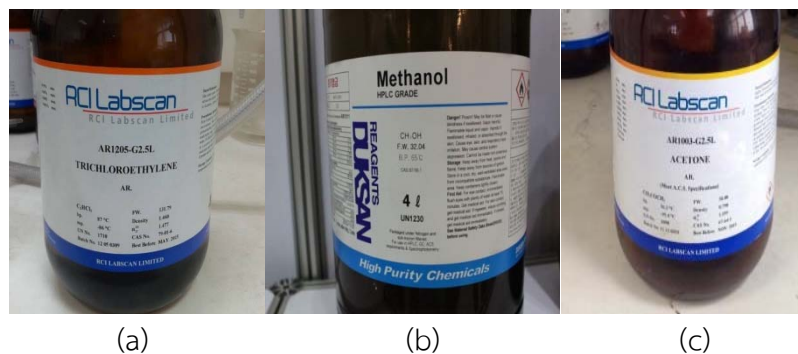
2) ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นสแตนเลสด้วยสารเคมี มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ทำความสะอาดแผ่นสแตนเลสด้วยเครื่องอัลตราโซนิกในสารละลายไตรคลอโรเอทรีลีน (Trichloroethylene) ดังรูปที่ 3.9(a) ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีสมบัติละลายไขมันได้ดีจึงนำมาทำความสะอาดคราบไขมันโดยใช้เวลา 10 นาที

2. เมื่อเสร็จแล้วนำแผ่นสแตนเลสไปล้างในสารละลายอะซิโตน (รูปที่ 3.9(c)) โดยใช้อัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายล้างทำความสะอาดสารละลายไตรคลอโรเอทรีลีนออกจากแผ่นสแตนเลส

3. นำแผ่นสแตนเลสที่ผ่านขั้นตอนที่ 1 และ 2 แล้วไปล้างในสารละลายเมทานอล (รูปที่ 3.9(b)) โดยใช้อัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายอะซิโตนออกจากแผ่น

สแตนเลส เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 (a) สารละลายไตรคลอโรเอทธีลีน (b) สารละลายเมทานอล และ (c) สารละลายอะซีโตน

4. สูดทำย่นำแผ่นสแตนเลสไปแช่น้ำกลั่นอีกครั้ง และอัลตราโซนิคเป็นเวลา 10 นาที เช่นเดิม แล้วเป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน นำไปเก็บไว้ในตู้เก็บความชื้น เพื่อป้องกันฝุ่นละอองและความชื้น

### 3.2 การเคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สรีแอคทีฟ (Reactive gas) ในกระบวนการเคลือบฟิล์มบางโดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริง (DC reactive magnetron sputtering) ที่มีผลต่อคุณสมบัติของฟิล์ม การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ใช้แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen,  $N_2$ ) เป็นแก๊สรีแอคทีฟ ซึ่งการเคลือบฟิล์มบางด้วยเครื่องสปีดเตอร์ริงแสดงดังรูปที่ 3.10



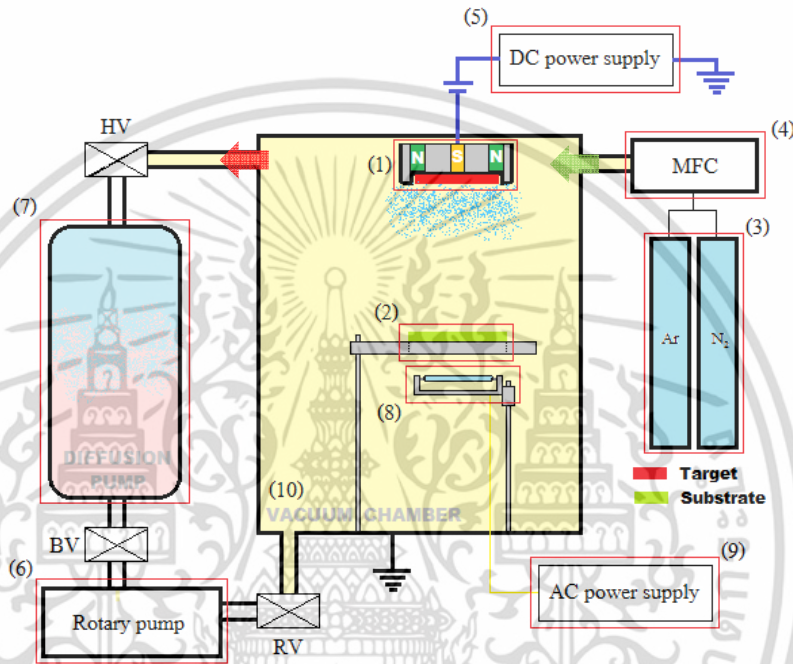
รูปที่ 3.10 ระบบการเคลือบฟิล์มด้วยเครื่องดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอร์ริงของวิทยาลัย

นวัตกรรมการจัดการข้อมูล  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มนั้นจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ (1) อุปกรณ์ของเครื่องสเปคโตรริง และ (2) การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 3.2.1 อุปกรณ์การเคลือบฟิล์มของเครื่องดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง

อุปกรณ์ของระบบการเคลือบฟิล์มด้วยเครื่องดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริงของวิทยาลัย นวัตกรรมจัดการข้อมูล ซึ่งจะมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



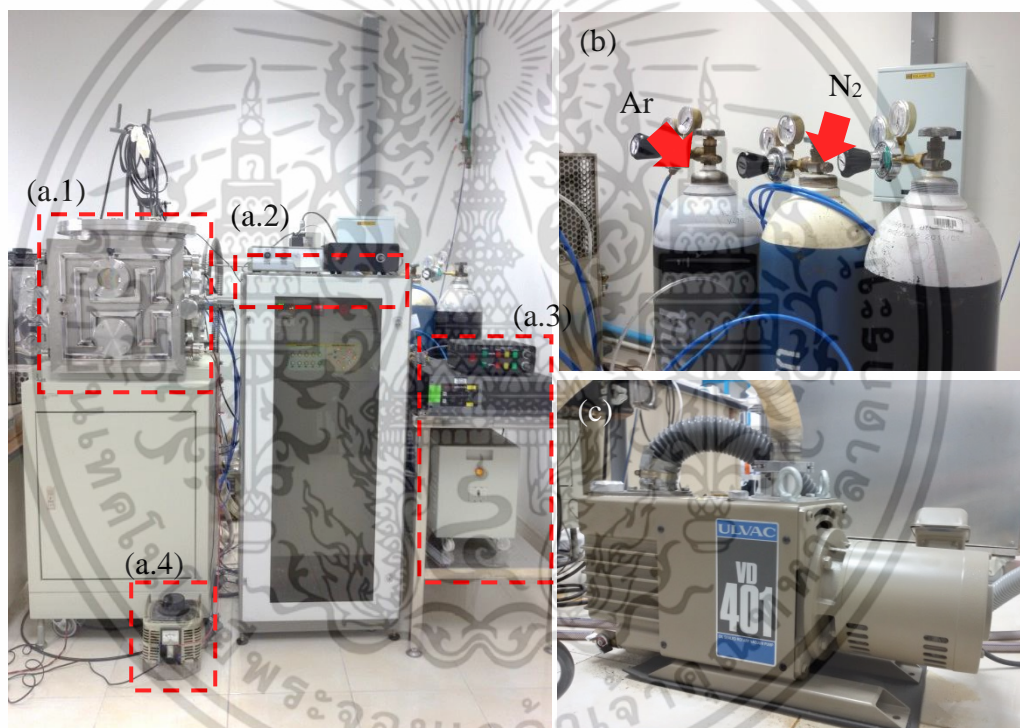
รูปที่ 3.11 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง

1. เป้าสารเคลือบไทเทเนียม (Ti 99.95%) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 in. ติดตั้งอยู่ที่หัว แคโทดที่มีแม่เหล็กอยู่ภายใน และในขณะที่สเปคโตรริงนั้นเป้าสารเคลือบจะมีความร้อนสูงจำเป็นต้องมี ระบบหล่อเย็น เพื่อลดอุณหภูมิของเป้าสารเคลือบไม่ให้สูงเกินไป



รูปที่ 3.12 เป้าสารเคลือบไทเทเนียมภายในห้องเคลือบ  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ตำแหน่งของวัสดุรองรับ คือ ซิลิกอนเป็นวัสดุรองรับขนาด  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . และแผ่นสแตนเลสเป็นวัสดุรองรับขนาด  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . ในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์
3. แก๊สรีแอกทีฟที่ใช้คือแก๊สไนโตรเจน (99.999%) และแก๊สอาร์กอน (99.999%) นั้นเป็นแก๊สทำงาน (Working gas) ดังรูปที่ 3.13(b)
4. ชุดควบคุมปริมาณการไหลของแก๊ส (Mass flow control, MFC) ทำหน้าที่ควบคุมแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ ดังรูปที่ 3.13(a.2)
5. แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) ซึ่งจ่ายศักย์ไฟฟ้าลบที่ขั้วของแคโทด ดังรูปที่ 3.13(a.3)
6. เครื่องสูบลูญากาศ (Rotary pump) ทำหน้าที่ในการสูบลูญากาศออกจากห้องเคลือบและเครื่องสูบลูญากาศแบบไอน้ำมัน ดังรูปที่ 3.13(c)



รูปที่ 3.13 อุปกรณ์และส่วนต่างๆของเครื่องดีซีรีแอกทีฟแมกนีตรอนสเปตเตอร์ริง

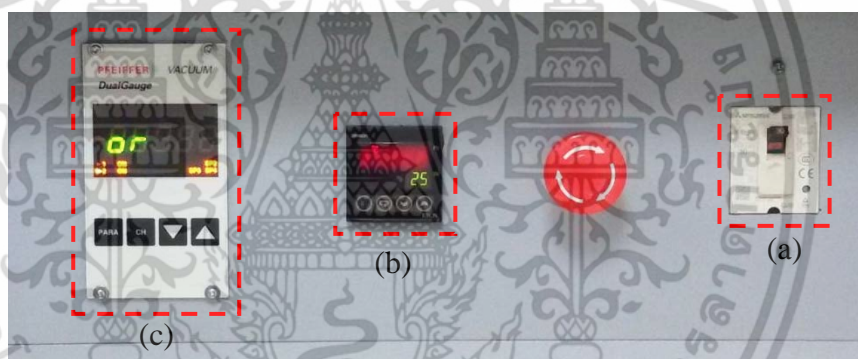
7. เครื่องสูบลูญากาศแบบไอน้ำมัน (Diffusion pump) เป็นขั้นตอนที่ช่วยให้สูบลูญากาศออกจากห้องเคลือบจนมีสภาวะสุญญากาศ ซึ่งภายในนั้นจะมีขดลวดทำความร้อนที่ให้ความร้อนแก่น้ำมันจะทำให้น้ำมันนั้นระเหยกลายเป็นไอ แล้วลอยไปจับตัวกับโมเลกุลของอากาศภายในห้องเคลือบ เมื่อไอระเหยของน้ำมันนั้นผ่านบริเวณที่มีระบบหล่อเย็นก็จะควบแน่นเป็นน้ำมันอีกครั้ง (ทุกครั้งที่ใช้งานจำเป็นต้องมีระบบหล่อเย็น) ส่วนโมเลกุลของอากาศก็จะถูกสูบลูญากาศออกไปโดยเครื่องสูบลูญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. โคมไฟฮาโลเจน (Halogen lamp) ใช้เป็นแหล่งให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ
9. แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสสลับ (AC power supply หรือ Variac) ควบคุมการจ่ายไฟฟ้าให้กับหลอดฮาโลเจนที่ใช้เป็นแหล่งให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ
10. ห้องเคลือบ (Chamber) ใช้เป็นห้องเคลือบฟิล์ม ดังรูปที่ 3.13(a.1)

### 3.2.2 ขั้นตอนการเคลือบฟิล์มบางของเครื่องสปีดเตอริง

1. ทำการเปิดระบบสปีดเตอริงดังรูปที่ 3.14(a) โดยการสับสวิทช์ไปที่สถานะ ON ซึ่งหน้าจอแสดงผลในระบบ (รูปที่ 3.14(c)) จะแสดงระดับความดันในห้องเคลือบและในส่วน of เครื่องสุญญากาศแบบไอน้ำมัน เมื่อระบบพร้อมแล้วให้กดเปิดที่สถานะ RP (ON) เปิดเครื่องสุญญากาศจะทำให้สถานะของวาล์ว BV ถูกเปิดด้วยเพื่อที่จะลดความดันในส่วน of เครื่องสุญญากาศแบบไอน้ำมัน (เนื่องจากใช้แรงดันลมในการเปิดปิดวาล์ว ก่อนที่จะเปิดระบบสปีดเตอริง ต้องตรวจสอบว่าสถานะของแรงดันลมพร้อมใช้งาน)

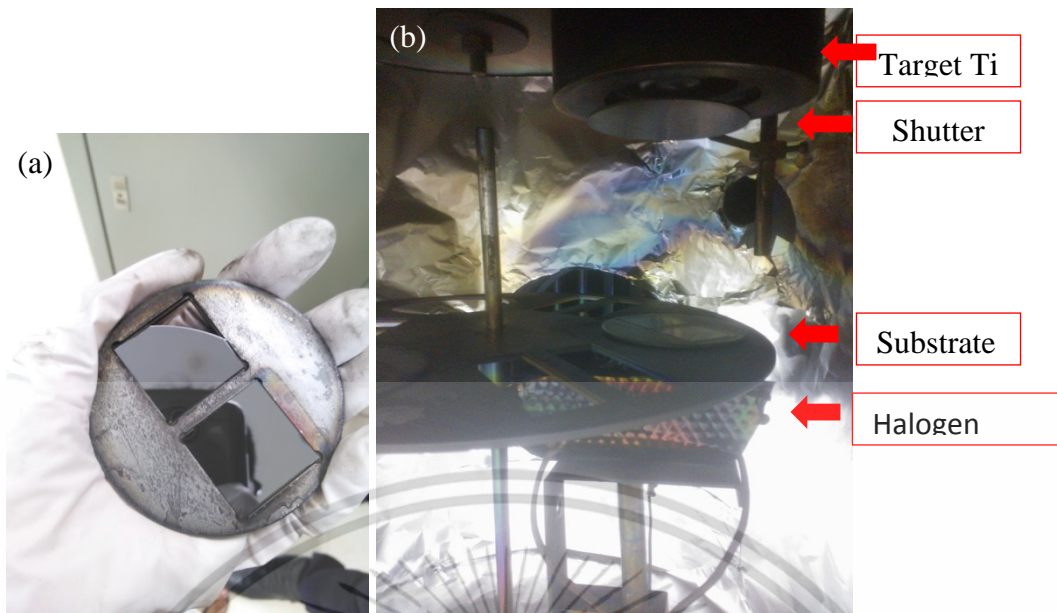


รูปที่ 3.14 การเปิดเปิดระบบและหน้าจอแสดงผลของเครื่องสปีดเตอริง

2. ขั้นตอนการเปิดห้องเคลือบนั้นสถานะของ RP และ BV ต้องเปิดอยู่เท่านั้นถึงจะทำการเปิดห้องเคลือบได้ โดยปลดล๊อคฝาของห้องเคลือบแล้วกดเปิดสถานะของ VV (ON) จะทำให้ความดันในห้องเคลือบเพิ่มมากขึ้น รอจนความดันในห้องเคลือบเท่ากับความดันบรรยากาศ ฝาห้องเคลือบก็จะเปิดออกมาเองแล้วจึงทำการกดปิดสถานะของ VV (OFF) แสดงดังรูปที่ 3.16

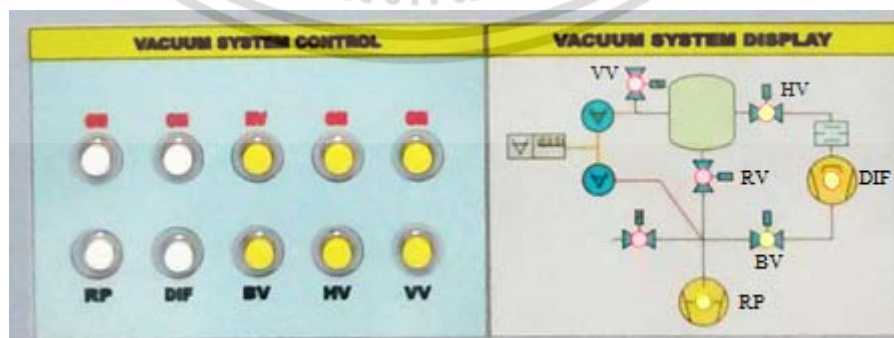
3. นำแผ่นวัสดุรองรับที่ทำความสะอาดแล้วไปติดตั้งในห้องเคลือบดังรูปที่ 3.15 โดยปรับระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับที่ระยะ 2.5 – 3 cm. และให้เป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน ตรวจสอบสภาพของโคมไฟฮาโลเจนให้พร้อมใช้งาน (ควรเปลี่ยนหลอดใหม่ทุกครั้ง เมื่อมีฟิล์มตกเคลือบที่ผิวหลอด) และก่อนที่ปิดห้องเคลือบให้หมุนชัตเตอร์ (Shutter) กั้นกลางระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ แสดงดังรูปที่ 3.15(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.15 (a) แผ่นดิสก์สำหรับใส่วัสดุรองรับ และ (b) ภายในของห้องเคลือบ

4. เมื่อใส่ชิ้นงานและปิดฝาห้องเครื่องเรียบร้อยแล้ว ต่อมาทำการสูบอากาศออกจากห้องเคลือบโดยใช้เครื่องสูบลมสุญญากาศ เมื่อกดเปิดสถานะของวาล์ว RV (ON) ความดันภายในห้องเคลือบจะลดต่ำลง (กดเปิดวาล์ว RV (ON) จะทำให้วาล์วของ BV (OFF) อัตโนมัติทันที) รอจนกระทั่งความดันภายในห้องเคลือบประมาณ  $3.0 \times 10^{-2}$  mbar และในระหว่างนั้นต้องลดความดันในส่วนเครื่องสูบลมสุญญากาศแบบไอน้ำมันประมาณ  $4.0 \times 10^{-1}$  mbar โดยทำการกดสลับระหว่างวาล์ว RV และ BV เพื่อลดความดันในแต่ละส่วนจนถึงระดับความดันที่กำหนด



รูปที่ 3.16 แผงควบคุมระบบสุญญากาศของเครื่องสเปคโตรริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. การลดความดันภายในห้องเคลือบให้ถึงระดับความดันพื้นที่  $2 \times 10^{-5}$  mbar สามารถทำได้โดยใช้เครื่องสูบลูญากาศแบบไอน้ำมันในการลดความดันให้ถึงความดันพื้น เมื่อความดันในห้องเคลือบลดลงถึงระดับที่กำหนด (ในขั้นตอนที่ 4) ถึงจะสามารถกดเปิดสถานะของ DIFF (ON) แต่ทุกครั้งที่เปิดเครื่องสูบลูญากาศแบบไอน้ำมันนั้นจำเป็นต้องเปิดระบบหล่อเย็นด้วยทุกครั้งเพื่อระบายความร้อนของเครื่อง จะใช้เวลาประมาณ 20-30 นาที ในการเปิดเครื่องเพื่อทำให้ขดลวดร้อนพร้อมที่จะใช้งาน แล้วทำการกดเปิดสถานะของวาล์ว HV (ON) ระหว่างห้องเคลือบกับเครื่องสูบลูญากาศแบบไอน้ำมันแล้วรอให้ความดันลดลงจนถึงความดันพื้นที่ที่กำหนด (ในขณะที่เปิด DIFF (ON) กับ HV (ON) สถานะของวาล์ว BV ต้องเปิดอยู่เท่านั้นเพื่อทำให้สามารถสูบลูญากาศออกทางเครื่องสูบลูญากาศ (Rotary pump)) ดังรูปที่ 3.16

6. เมื่อความดันในห้องเคลือบถึงระดับความดันพื้นก็จะเข้าสู่ขั้นตอนการทำความสะอาดห้องเคลือบโดยการล้างห้องเคลือบด้วยแก๊สอาร์กอนที่ความดัน  $4 \times 10^{-3}$  mbar เพื่อใช้แก๊สอาร์กอนดันโมเลกุลอากาศที่ยังตกค้างภายในห้องเคลือบใช้เวลาประมาณ 5 นาที แล้วทำซ้ำสามครั้ง โดยการปรับที่กล่องควบคุมดังรูปที่ 3.17 ซึ่งสามารถดูความดันภายในห้องเคลือบได้จากหน้าจอแสดงผล (รูปที่ 3.14 (c))

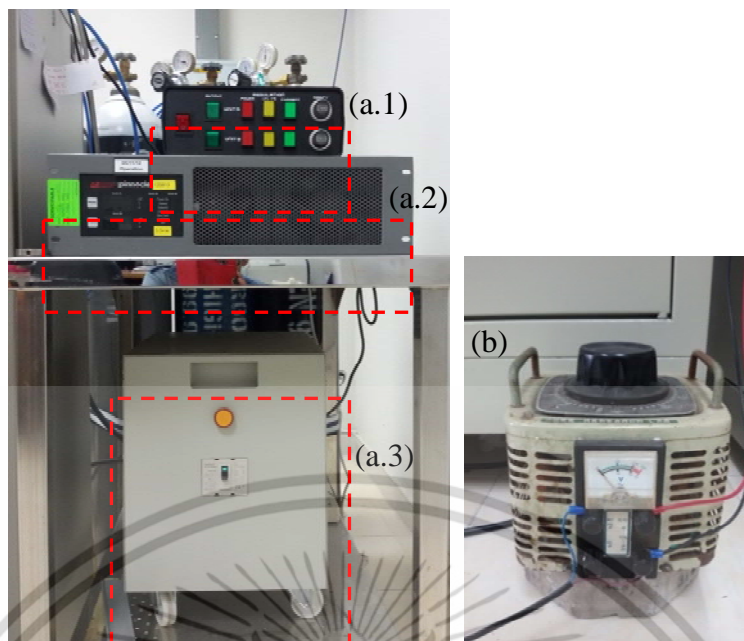


รูปที่ 3.17 กล่องควบคุมการปล่อยแก๊สเข้าห้องเคลือบ

7. ขั้นตอนต่อมาทำการสับเตเตอร์โดยสับสวิทช์ที่อยู่ด้านหน้าของหม้อแปลงขึ้นดังรูปที่ 3.18(a.3) และสับสวิทช์ด้านหลังของเครื่องแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงขึ้น (รูปที่ 3.18(a.2)) ซึ่งด้านหน้าของเครื่องจะมีหน้าจอบ่งชี้ผลอยู่ เมื่อต้องการสับเตเตอร์จะใช้กล่องควบคุมแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (รูปที่ 3.18(a.1)) ในการปรับกำลังไฟฟ้าที่ใช้ในการสับเตเตอร์ เพื่อทำความสะอาดผิวหน้าของเป้าสารเคลือบจากฝุ่นล่องและออกไซด์ จะใช้กำลังไฟฟ้าในการสับเตเตอร์ที่ 100 W และยังคงปิดสับเตเตอร์อยู่เพื่อป้องกันสารเคลือบตกบนวัสดุรองรับ โดยสับเตเตอร์ที่ระดับความดันของแก๊สอาร์กอน  $4 \times 10^{-3}$  mbar ใช้เวลา 5 นาที

8. เมื่อทำความสะอาดระบบเรียบร้อยแล้วปิดแก๊สอาร์กอน และลดความดันลงให้ถึงความดันพื้นอีกครั้ง เพื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับที่ความต่างศักย์ไฟฟ้ากระแสสลับ 125 V (อุณหภูมิประมาณ 350-400 °C) โดยใช้หลอดฮาโลเจน (Halogen lamp) เป็นแหล่งให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ 45 นาที ดังรูปที่ 3.18(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.18 (a) กล่องควบคุมไฟฟ้ากระแสตรงกับแหล่งจ่ายไฟกระแสตรง (DC power supply) และ (b) แหล่งจ่ายแรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ (Variac)

9. เมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับแล้ว จะเริ่มกระบวนการเคลือบโดยการปรับอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน (ในตารางที่ 3.1) และความดันของแก๊สอาร์กอนผสมกันที่ความดันรวม  $4 \times 10^{-3}$  mbar แล้วเปิดชัตเตอร์ทำการเคลือบฟิล์มบางที่กำลังไฟฟ้า 300 W ให้ความหนาของฟิล์มบางประมาณ  $2 \mu\text{m}$  โดยจะมีเทคนิคการเคลือบคือ ก่อนที่จะเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์นั้นจะทำการเคลือบไทเทเนียมบนผิวของวัสดุรองรับก่อนเสมอเพื่อปรับสภาพพื้นผิวที่กำลังไฟฟ้า 150 W เป็นเวลา 5 นาทีแล้วเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์ตามทันที โดยจะเคลือบไทเทเนียมไนไตรด์เป็นเวลา 5 นาที แล้วหยุดพัก ทำแบบนี้ไปจนกระทั่งครบเวลาตามเงื่อนไขที่กำหนด

10. หลังจากเคลือบฟิล์มเสร็จแล้ว ให้ปิดแก๊สที่ปล่อยเข้าไปในห้องเคลือบ และรอให้ชิ้นงานที่เคลือบเย็นตัวก่อนเปิดห้องเคลือบ นำชิ้นงานออกมาแล้วนำไปวิเคราะห์ในขั้นต่อไป ตารางที่ 3.1 ข้อมูลเงื่อนไขการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

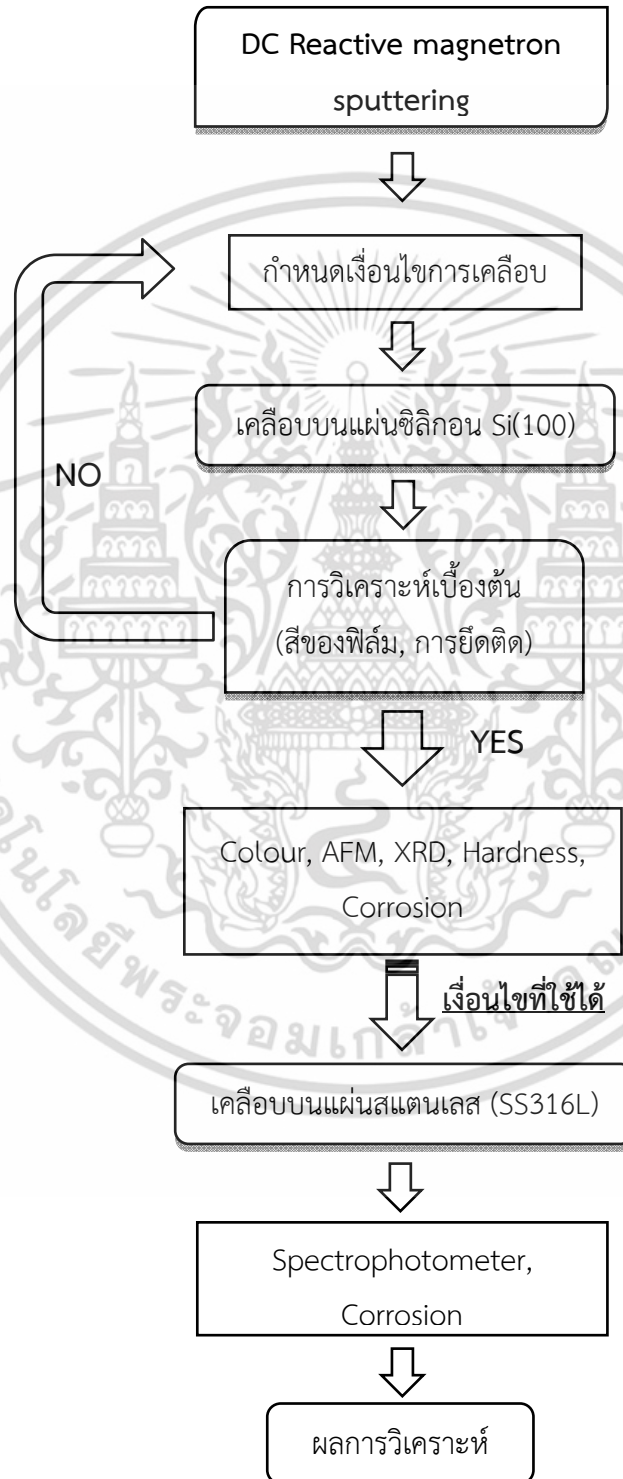
Nitrogen partial pressure (mbar)	Total pressure = Ar + N <sub>2</sub> (mbar)	Power 300 W		Heat Sub. (V)*	Time (min.)
		Voltage (V)	Current (A)		
$0.4 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	312	0.98	125	16
$0.8 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	316.5	0.97	125	20
$1.2 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	331	0.91	125	26
$1.6 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	345	0.87	125	34
$2.0 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	351	0.85	125	45

\*อุณหภูมิประมาณ 350-400 °C ใช้เวลา 45 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3 ลำดับขั้นตอนของการวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ให้มีคุณสมบัติตามที่ต้องการ เพื่อศึกษาและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์ม ซึ่งฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ซึ่งมีกระบวนการและขั้นตอนดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.19 แผนผังแสดงลำดับขั้นตอนดำเนินการ  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ฟิล์มบางที่เคลือบได้จะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ที่ได้จากการเตรียมฟิล์มบางแบบวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ซึ่งการวิเคราะห์จะถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ (1) การวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนซิลิกอน ได้แก่ ผลการวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง การวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก การทดสอบความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบาง และการทดสอบคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบาง ตามลำดับ และ (2) การวิเคราะห์ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนสแตนเลส ได้แก่ การทดสอบคุณสมบัติทางด้านสีของฟิล์มและการทดสอบคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์ม ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนซิลิกอน

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์โดยกระบวนการเคลือบด้วยเทคนิควิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ที่ปริมาณสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ ซึ่งวัสดุรองรับที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มได้แก่ ซิลิกอน (Si(100)) และสแตนเลส (SS316L) ในขั้นตอนแรกนั้นฟิล์มบางจะถูกเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน เพื่อศึกษาคุณสมบัติต่างๆ และหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยใช้ระนาบโครงสร้างผลึกของซิลิกอนอ้างอิงในการวิเคราะห์โครงสร้างของไทเทเนียมไนไตรด์และสามารถทดสอบคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อน ส่วนในขั้นตอนที่สองนั้น เมื่อได้เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มจะถูกนำไปเคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลส (SS316L) ซึ่งเป็นวัสดุชนิดเดียวกันกับที่นิยมนำไปใช้ทำเครื่องประดับ

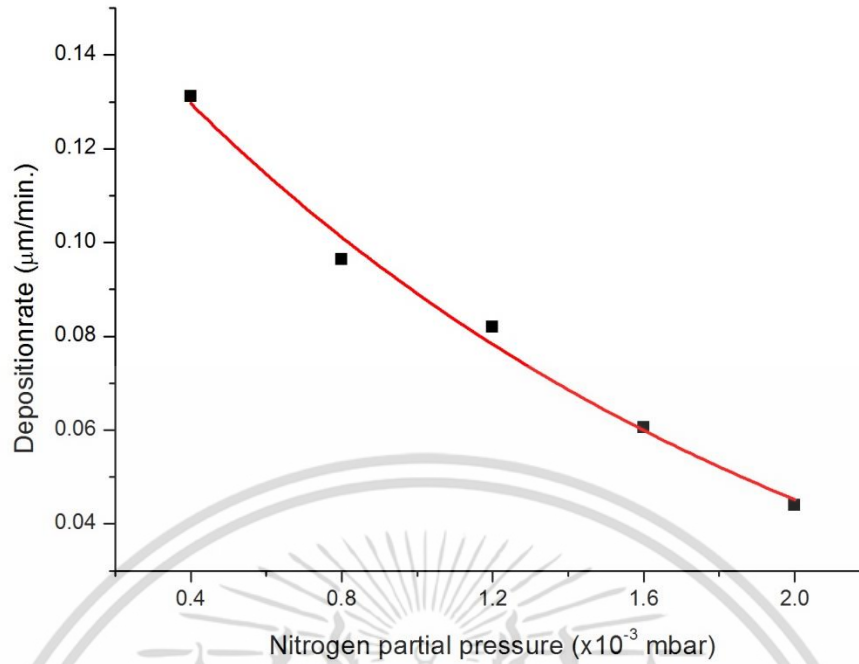
ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอนนั้นจะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ รวมทั้งการทดสอบความแข็ง ซึ่งการทดสอบความแข็งแบบรอยกดนาโนนั้นความหนาของชิ้นงานมีผลต่อค่าความแข็งที่ทำการทดสอบ [9] จากการศึกษาและการหาเงื่อนไขพารามิเตอร์ที่เหมาะสมของการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ทำให้สามารถคำนวณหาอัตราการเคลือบ (Deposition rate, DR) ได้จากสมการต่อไปนี้

$$DR = \frac{X}{t} \quad (\mu\text{m}/\text{min.}) \quad (4.1)$$

เมื่อ  $X$  คือ ความหนาของฟิล์ม ( $\mu\text{m}$ )

$t$  คือ เวลาที่ใช้ในการเคลือบ (min.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 อัตราการเคลือบของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

อัตราการเคลือบของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีค่าลดลง (รูปที่ 4.1) เนื่องจากอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นทำให้อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สอาร์กอนลดลง เพื่อรักษาระดับความดันรวมขณะสปีดเตอร์ที่  $4.0 \times 10^{-3}$  mbar เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สอาร์กอนลดลงส่งผลให้อออบวอกของอาร์กอนที่ชนเป้าไทเทเนียมมีอนุภาคของไทเทเนียมที่หลุดออกจากเป้าสารเคลือบน้อยลง จึงทำให้อัตราการเคลือบฟิล์มลดลง [11] ซึ่งลักษณะเส้นกราฟที่ได้เป็นกราฟของฟังก์ชันเอกซ์โพเนนเชียลที่ลดลงและมีค่าความแม่นยำของข้อมูลกราฟสูง (R-Sq 0.982) ทำให้สามารถหาสมการของกราฟได้คือ

$$DR = 0.1798 \cdot e^{-P_{N_2}/1.82} - 0.0148 \quad (4.2)$$

เมื่อ  $DR$  คือ อัตราการเคลือบ ( $\mu\text{m}/\text{min.}$ )

$P_{N_2}$  คือ ปริมาณความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน ( $\times 10^{-3}$  mbar)

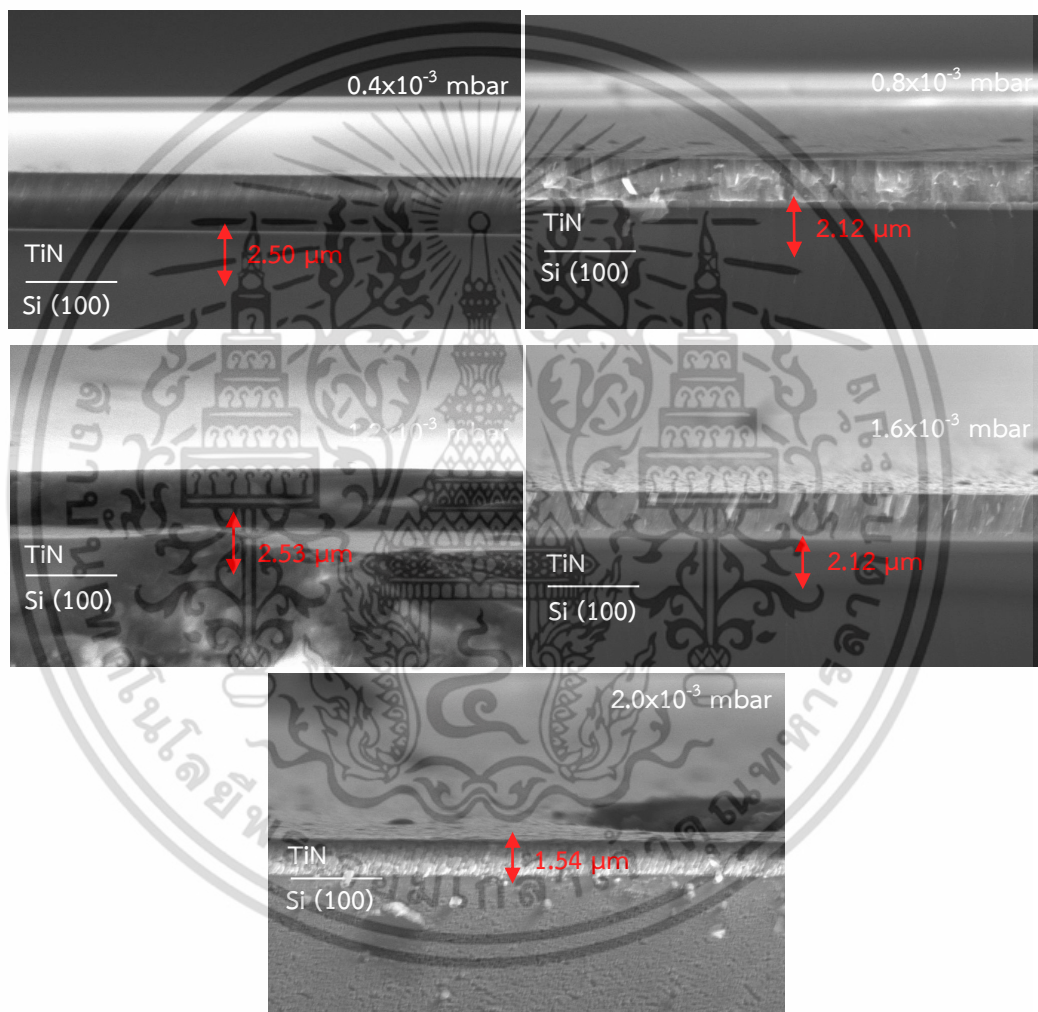
ตารางที่ 4.1 แสดงเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

Nitrogen partial pressure (mbar)	Deposition rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Time (min.)*
$0.4 \times 10^{-3}$	0.1295	16
$0.8 \times 10^{-3}$	0.1010	20
$1.2 \times 10^{-3}$	0.0782	26
$1.6 \times 10^{-3}$	0.0598	34
$2.0 \times 10^{-3}$	0.0451	45

\*ที่ความหนาของฟิล์มบาง 2  $\mu\text{m}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อต้องการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนอื่นๆ ในเงื่อนไขพารามิเตอร์เดียวกัน สามารถใช้สมการที่ 4.2 ในการคำนวณหาอัตราการเคลือบและเวลาที่ใช้ในการเคลือบของฟิล์มบางตามความหนาที่ต้องการ (สมการที่ 4.1) ซึ่งการทดสอบความแข็งแรงแบบรอยกดนาโน ความหนาของฟิล์มมีผลต่อค่าความแข็งแรงที่ได้จากการทดสอบ ดังนั้นกำหนดให้เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปริมาณความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ที่ความหนาของฟิล์ม  $2 \mu\text{m}$  จากอัตราการเคลือบของฟิล์มที่คำนวณได้สามารถหาเวลาที่ใช้ในการเคลือบฟิล์มบางในแต่ละเงื่อนไขของอัตราส่วนความดันย่อยแก๊สไนโตรเจนต่างๆ ได้ดังตารางที่ 4.1



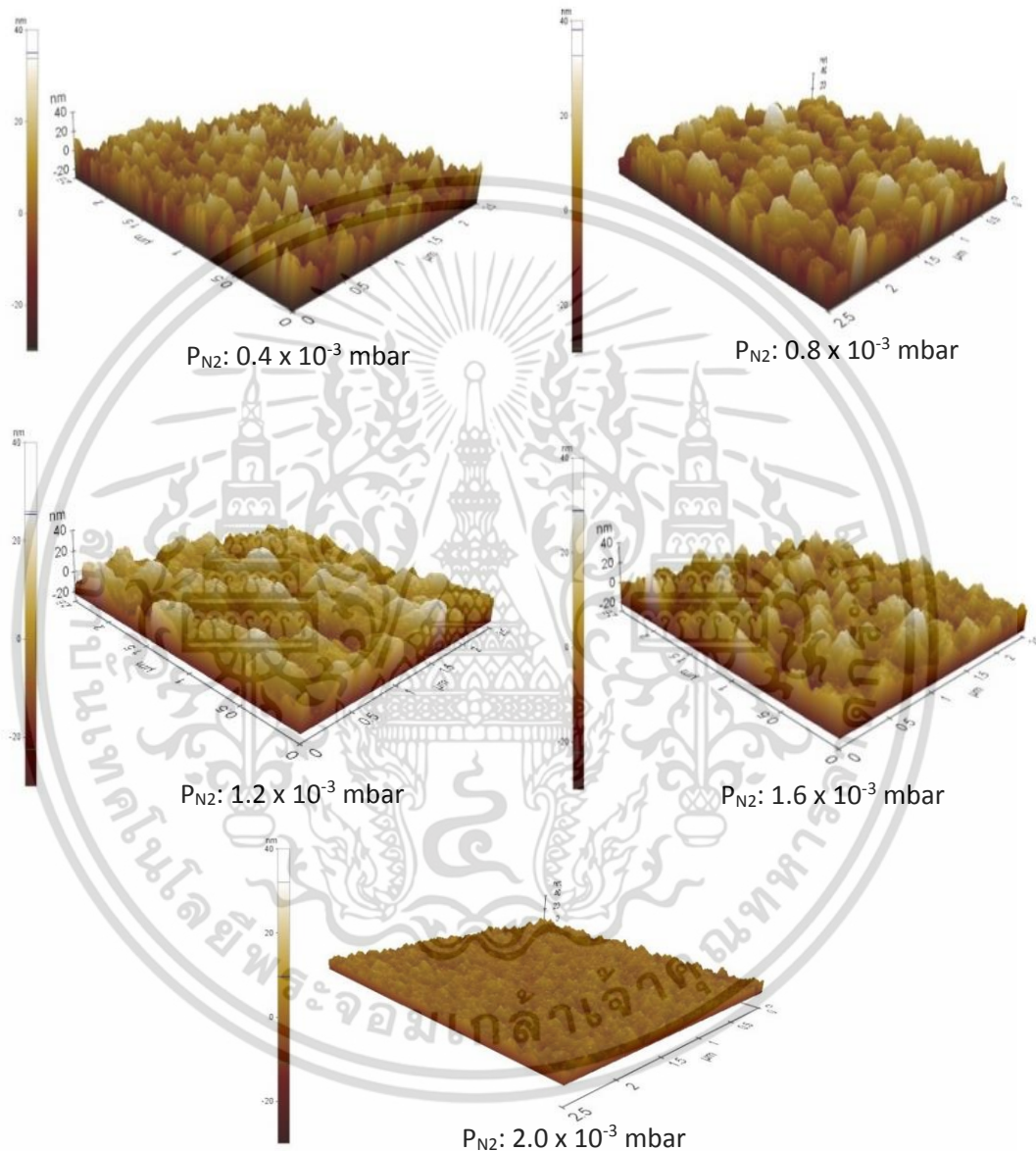
รูปที่ 4.2 ภาพตัดขวางจาก SEM ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปริมาณความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้ตามเงื่อนไขในตารางที่ 4.1 ในอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar เมื่อนำไปวัดภาพตัดขวางด้วย SEM (รูปที่ 4.2) พบว่า ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้คือ 2.50, 2.12, 2.53, 2.12 และ  $1.54 \mu\text{m}$  ตามลำดับ ความหนาของฟิล์มบางที่เคลือบได้มีความหนาคลาดเคลื่อนไปจากที่

กำหนด  $\pm 0.5 \mu\text{m}$   
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของฟิล์มบาง

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้จะถูกนำไปวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิคการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ในโหมดการวัดแบบ Non-contact ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.3 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (จากรูปที่ 4.3) เคลือบบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีแนวโน้มเรียบขึ้น สังเกตได้จากค่าความหยาบ (Roughness root mean square, Rq) ในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

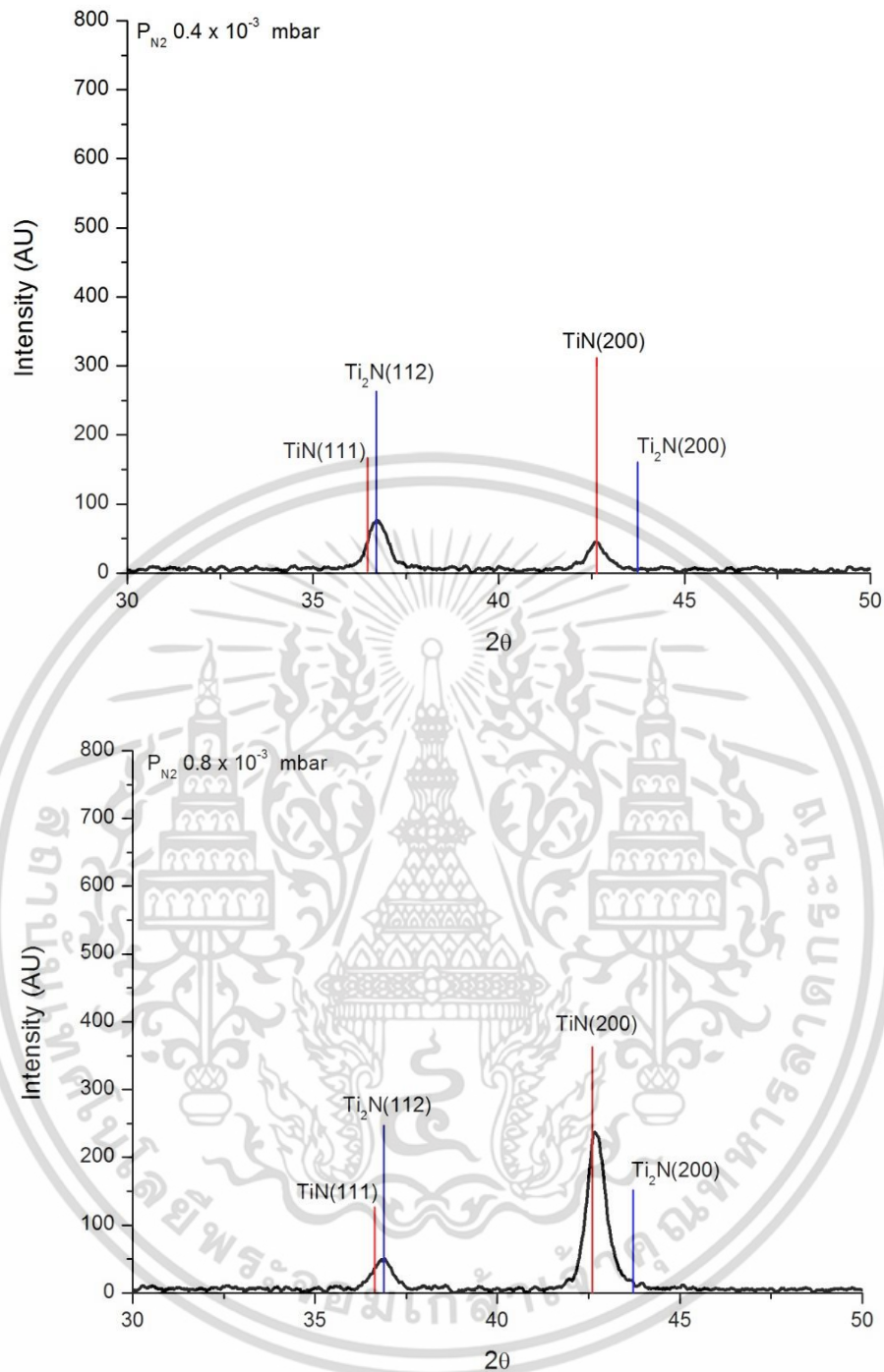
ตารางที่ 4.2 ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

Nitrogen partial pressure (mbar)	Set point (nm)	Amplitude (nm)	Rq (nm)
$0.4 \times 10^{-3}$	14.37	20.17	8.44
$0.8 \times 10^{-3}$	14.21	19.89	9.25
$1.2 \times 10^{-3}$	14.08	19.68	7.51
$1.6 \times 10^{-3}$	14.20	19.74	7.26
$2.0 \times 10^{-3}$	14.01	19.45	2.82

จากข้อมูลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาที่ค่าความหยาบทั้งสองค่าของ Roughness root mean square, Rq มีค่านั้นมีแนวโน้มลดลง สามารถอธิบายได้ว่า เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนในระบบสปัตเตอริงมากขึ้นและอัตราส่วนความดันของแก๊สอาร์กอนกลับน้อยลง ทำให้จำนวนไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ชนกับเป้าโลหะไทเทเนียมจะมีจำนวนลดลงและอัตราการเคลือบที่น้อย (รูปที่ 4.1) ส่งผลให้อนุภาคของไทเทเนียมไนไตรด์มีเวลามากพอที่จะแพร่ไปตามผิวของวัสดุรองรับ ซึ่งทำให้ฟิล์มบางมีค่าความหยาบน้อยลง และฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar จึงมีความเรียบและมีขนาดของผลึกที่ใหญ่

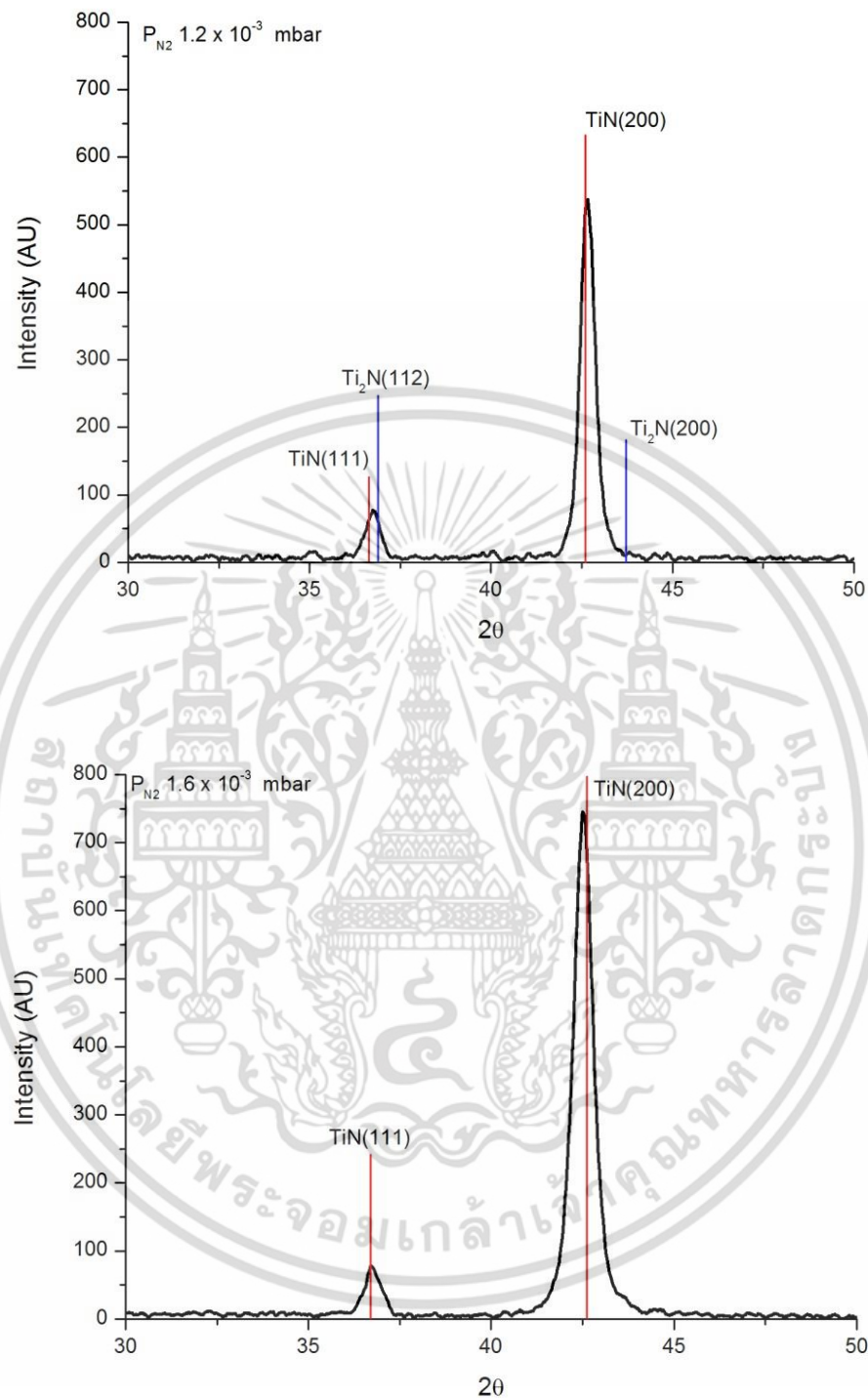
#### 4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เมื่อพิจารณาการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการเคลือบ ระนาบของโครงสร้างผลึกที่พบ คือ (111), (200) และ (220) ตรงกับมุม  $2\theta$  เท่ากับ  $36.6^\circ$ ,  $42.59^\circ$  และ  $61.86^\circ$  ตามลำดับ โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs-381420 สามารถยืนยันได้ว่า โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเป็นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.4 มีระนาบโครงสร้างผลึกของฟิล์มบาง TiN ที่พบคือ ระนาบ (111) และ (200) โดยมีระนาบ (200) เป็นระนาบที่โดดเด่น ซึ่งแสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้



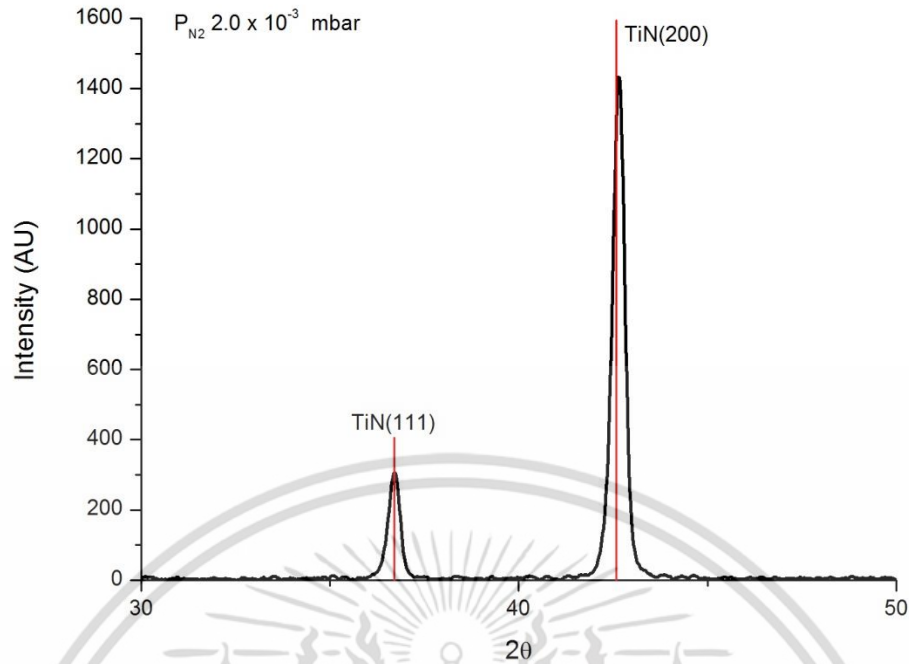
รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

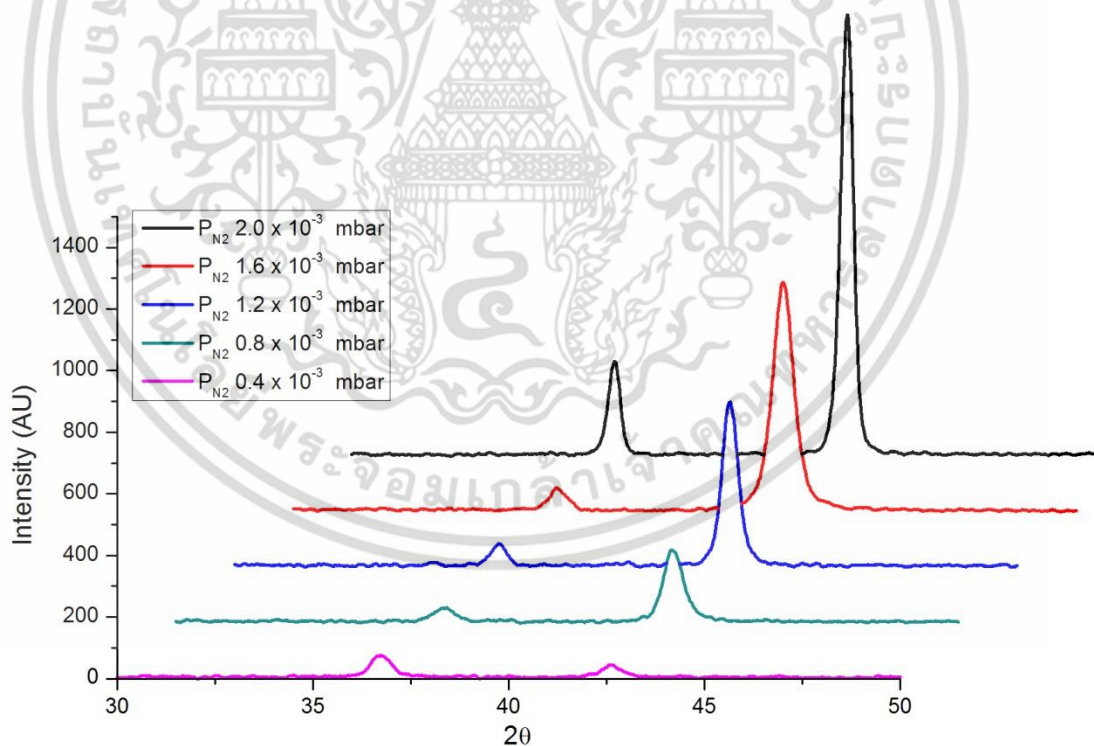


รูปที่ 4.4 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ



รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar โดยฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นมีโครงสร้างของ  $Ti_2N$  ที่ระนาบ (112) เป็นระนาบที่โดดเด่นและมีโครงสร้างของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TiN ที่มีระนาบ (200) และ (111) ตามลำดับ เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น จะพบว่าลักษณะโครงสร้างของ  $Ti_2N$  (112) เปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกของ TiN (100) ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ (Wittmer, 1985) เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนสูงขึ้น อะตอมของไนโตรเจนจะแทรกตัวในโครงสร้างผลึกของไทเทเนียม ทำให้อัตราส่วนของไทเทเนียมต่อไนโตรเจนเท่ากับ 2:1 เนื่องจากการแทรกตัวของไนโตรเจนมีเพียงครึ่งหนึ่งของช่องว่าง ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนรูปลักษณะเล็กน้อย เมื่อปริมาณไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นจะเกิดสารประกอบ 2 ชนิด คือ  $Ti_2N$  และ TiN ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลและลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (face centered cubic) ตามลำดับ เมื่ออัตราส่วนของไทเทเนียมและไนโตรเจนเท่ากัน ฟิล์มบางที่ได้จะมีสารประกอบเดียว คือ TiN ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์

เมื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ Cu K $\alpha$  มีค่าความยาวคลื่นรังสีเอ็กซ์ 1.5418 Å ซึ่งจากรูปที่ 4.5 ฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นมีระนาบความเข้มสูงสุดของโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่ระนาบ (200) เพื่อหา ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing, d) [8] ซึ่งสามารถหาได้จากสมการของแบรกกส์, ค่าคงที่ผลึก และขนาดของผลึก แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของผลึกและค่าระยะห่างระนาบ ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

Nitrogen partial pressure (mbar)	FHWM (radian)	d-spacing (Å)	Lattice constant (Å)	Grain size (nm)
$0.4 \times 10^{-3}$	0.635	2.119	4.238	13.426
$0.8 \times 10^{-3}$	0.592	2.115	4.231	14.406
$1.2 \times 10^{-3}$	0.480	2.117	4.235	17.777
$1.6 \times 10^{-3}$	0.660	2.124	4.249	17.442
$2.0 \times 10^{-3}$	0.353	2.116	4.231	24.146

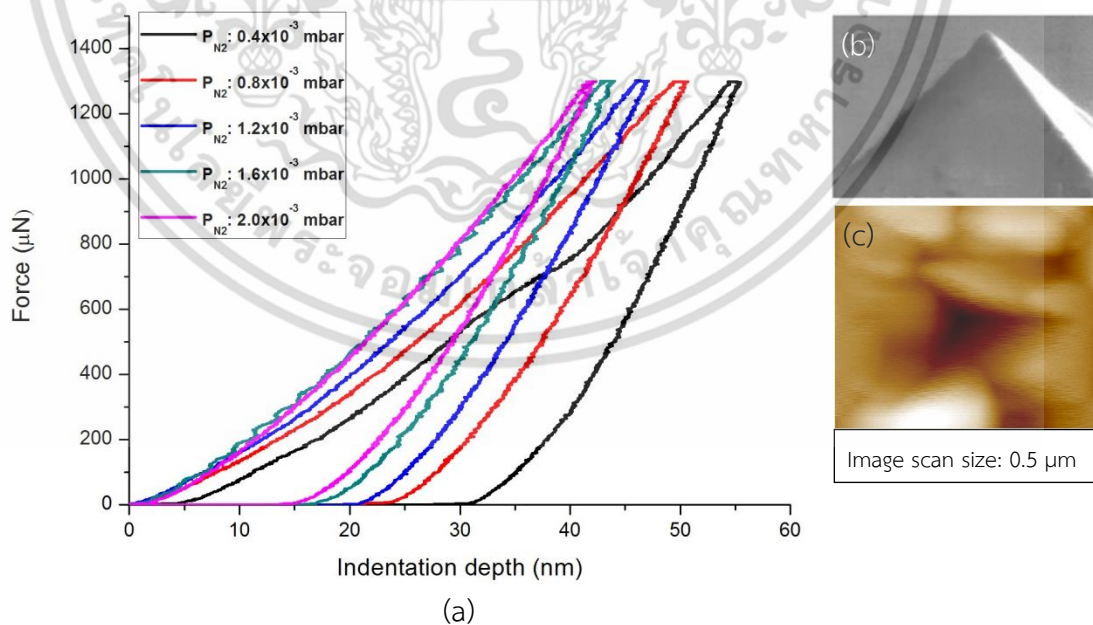
โดยในการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นมีโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) ที่ระนาบโดดเด่นคือ ระนาบ (200) เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ทำให้ระนาบของ TiN (200) มีค่าความเข้มชั้นของระดับพลังงานสูงมากขึ้น (แสดงดังรูปที่ 4.4) จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ (XU Xuan-qian, 2006) กล่าวว่า การเกิดระนาบ TiN (200) นั้นเพราะมีระดับพลังงานพื้นผิวที่ต่ำ เนื่องจากระดับพลังงานของอนุภาคลดลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนทำให้อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สอาร์กอนลดน้อยลงเช่นกัน ซึ่งอนุภาคของไทเทเนียมที่หลุดออกมาจากเป้าสารเคลือบมีจำนวน

ของอนุภาคและพลังงานที่ลดลง ส่งผลให้เกิดโครงสร้างผลึกของระนาบ (200) เป็นระนาบที่โดดเด่น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปเผยแพร่หรือใช้โดยไม่ผ่านการอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำระนาบ (200) ของโครงสร้างฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้ ไปคำนวณหาระยะห่างของระนาบและค่าคงที่ในผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ จากข้อมูลพบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar (แสดงในตารางที่ 4.3) จะมีค่าระยะห่างระหว่างระนาบของระนาบ TiN (200) อยู่ในช่วงระหว่าง 2.115 – 2.126 Å และค่าคงที่ของผลึกอยู่ในช่วงระหว่าง 4.233 – 4.252 Å ซึ่งค่าคงที่ของผลึกในฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้นั้นมีค่าสอดคล้องกับค่าคงที่ของผลึกเมื่อเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDs-381420 มีค่าคงที่ของผลึกเท่ากับ 4.241 Å และขนาดผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ใหญ่ขึ้นทำให้ฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้น มีพื้นผิวที่เรียบมากขึ้น [11]

#### 4.1.3 การทดสอบความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

หลักการของการทดสอบความแข็งคือ การใช้แรงกดกดผ่านหัวกดลงบนพื้นผิวชิ้นงานที่ต้องการทดสอบ ในการทดลองใช้เครื่องทดสอบความแข็งแบบนาโน (Nano-Indentation) หัวกดที่ใช้ทำการทดสอบมีลักษณะเป็นรูปทรงพีระมิดซึ่งทำจากเพชร (รูปที่ 4.6(b)) เมื่อเริ่มทำการทดสอบจะป้อนแรงที่ใช้สำหรับการกดด้วยอัตราการกด 260  $\mu\text{N/s}$  จนกระทั่งถึงจุดที่กำหนดคือ 1300  $\mu\text{N}$  เมื่อป้อนแรงกดถึงจุดที่กำหนดจะกดค้างอยู่ประมาณ 2-3 วินาที แล้วถอนแรงกดออกด้วยอัตราเร็วคงที่ที่ 260  $\mu\text{N/s}$  จนถึง 0 N ซึ่งจะเกิดรอยของหัวกดที่ชิ้นงานและสามารถแสดงความสัมพันธ์ของแรงกด (Force) กับความลึกของหัวกด (Indentation depth) ดังรูปที่ 4.6(a) ซึ่งเป็นข้อมูลของการทดสอบวัดความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์



รูปที่ 4.6 (a) แสดงความสัมพันธ์ของแรงกดกับความลึกของหัวกดบน (b) หัวกดเพชรรูปทรงพีระมิดฐานสามเหลี่ยม และ (c) รอยกดที่เกิดจากหัวกดวัดความแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ถูกนำไปทดสอบวัดค่าความแข็งด้วยเครื่องทดสอบ โดยทำการทดสอบวัดความแข็งของฟิล์มบางซ้ำ 3 ครั้ง ซึ่งรอยกดแต่ละครั้งต้องมีระยะห่างจากรอยกดเดิมมากกว่า 10 เท่าของขนาดรอยกด[19] ซึ่งผลที่ได้จากทดสอบคือ ค่าความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบาง มีรายละเอียดดังตารางที่ 4.4



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ผลของการวัดค่าความแข็งและค่าความยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

Nitrogen partial pressure (mbar)	Time	Force ( $\mu\text{N}$ )	Er (GPa)	Er <sub>AV</sub> (GPa)	HD (GPa)	HD <sub>AV</sub> (GPa)	Depth (nm)	Depth <sub>AV</sub> (nm)
$0.4 \times 10^{-3}$	1	1300	288.50	295.72	22.05	24.96	55.30	53.00
	2	1300	300.04		24.45		53.00	
	3	1300	298.62		28.38		50.70	
$0.8 \times 10^{-3}$	1	1300	317.25	312.77	24.77	26.56	52.20	51.27
	2	1300	320.56		29.58		49.20	
	3	1300	300.49		25.32		52.40	
$1.2 \times 10^{-3}$	1	1300	318.51	316.95	35.26	34.58	47.00	47.33
	2	1300	323.21		33.54		47.40	
	3	1300	309.12		34.94		47.60	
$1.6 \times 10^{-3}$	1	1300	355.2	341.34	40.96	37.25	43.80	45.6
	2	1300	313.58		30.76		49.00	
	3	1300	355.23		40.03		44.00	
$2.0 \times 10^{-3}$	1	1300	325.30	337.81	36.48	38.87	46.30	45.07
	2	1300	339.09		37.28		45.40	
	3	1300	349.03		42.86		43.50	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.4 ผลที่ได้จากการวัดค่าความแข็งของฟิล์มบางคือ ค่าความแข็ง ค่าความยืดหยุ่น และค่าความลึกลึกของรอยกด ซึ่งข้อมูลการทดสอบวัดค่าความแข็งของฟิล์มบางในแต่ละเงื่อนไขนั้นทำการวัดซ้ำหลายครั้ง ดังนั้นค่าของปริมาณที่วัดหาได้จากค่าเฉลี่ยของข้อมูลที่ทำกรวัดทั้งหมดและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation: SD) ซึ่งสามารถคำนวณหาได้จากสมการต่อไปนี้

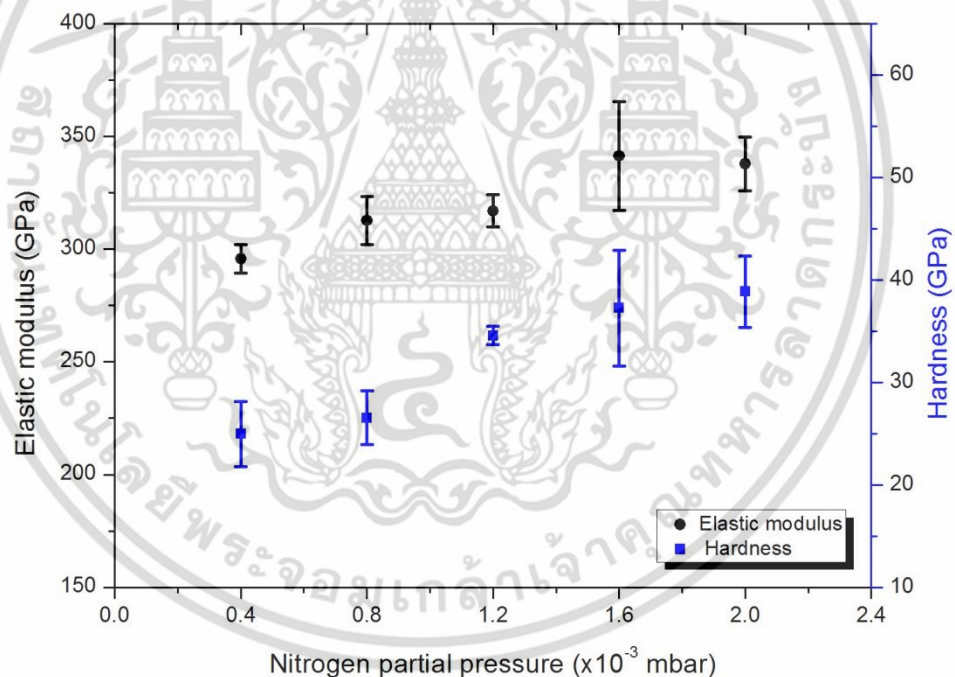
$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (4.3)$$

เมื่อ  $x_i$  คือ ค่าของข้อมูล

$\bar{x}$  คือ ค่าเฉลี่ยของข้อมูล

$N$  คือ จำนวนของข้อมูล

ดังนั้นค่าของข้อมูลที่บันทึกได้ของค่าความแข็งและค่าความยืดหยุ่นของฟิล์มบางคือ  $\bar{x} \pm SD/\sqrt{N}$  (แสดงดังรูปที่ 4.6)



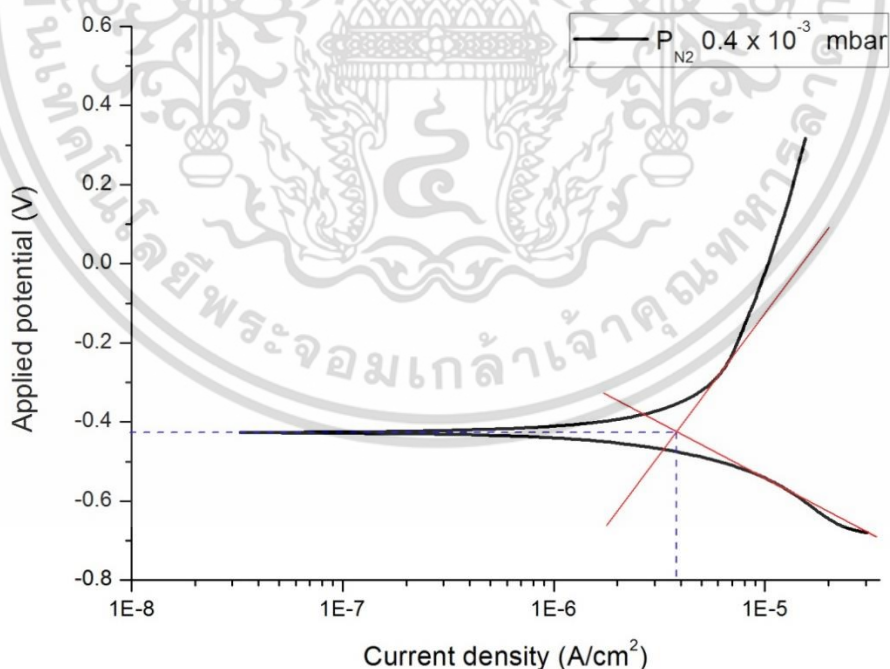
รูปที่ 4.7 ค่าความแข็งและความยืดหยุ่นของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้นั้นมีค่าความแข็งเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนของความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนมากขึ้น จากผลการวิเคราะห์ของ XRD สามารถอธิบายได้จากลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เกิดขึ้น (จากรูปที่ 4.4) การเคลือบฟิล์มบางที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$  และ  $1.2 \times 10^{-3}$  mbar ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีโครงสร้างของผลึก คือ  $Ti_2N$  และ  $TiN$  แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเป็นเอกสารที่สว่นไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไนโตรเจนเป็น  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางคือ TiN ซึ่งฟิล์มบางที่เคลือบได้จะมีค่าความแข็งสูงกว่า (รูปที่ 4.7) เนื่องจากฟิล์มบางมีโครงสร้างของผลึก TiN (200) ที่เป็นระนาบโดดเด่นทำให้มีค่าความแข็งของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์สูงเช่นกัน ซึ่งฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นมีค่าความแข็งประมาณ 25-39 GPa และค่าความยืดหยุ่นประมาณ 300-340 GPa ซึ่งอัตราส่วนความดันของแก๊สไนโตรเจนที่  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar มีค่าความแข็งสูงสุด 37.25 และ 38.87 GPa ตามลำดับ

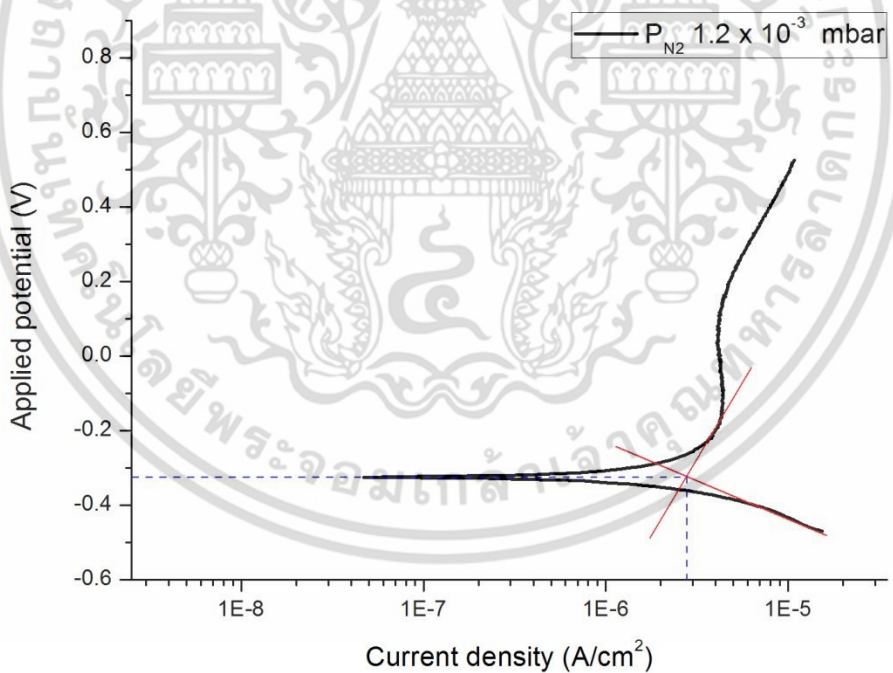
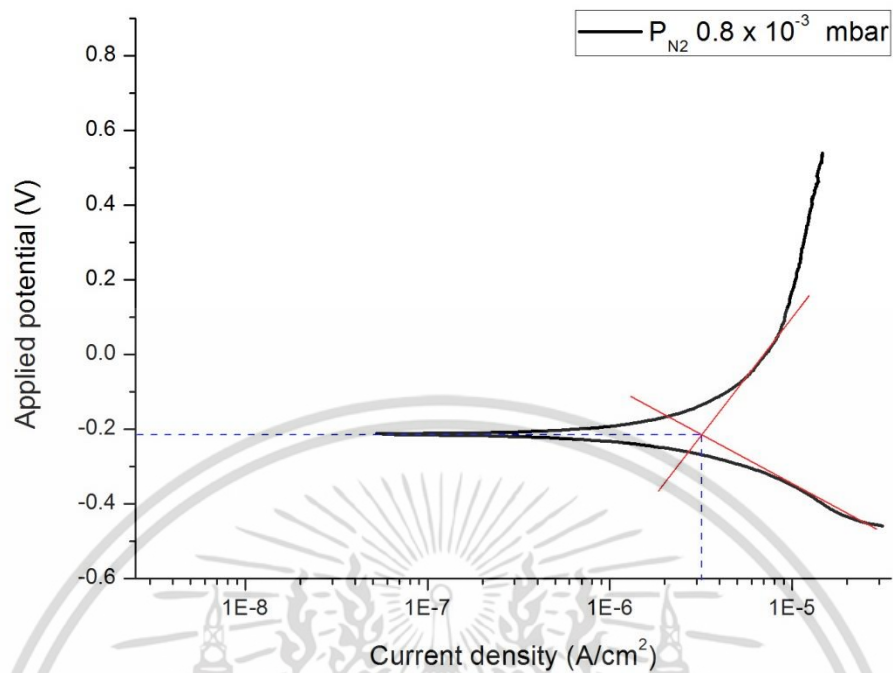
#### 4.1.4 การทดสอบคุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบาง

การทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทที่อุณหภูมิห้องในสารละลายเกลือเทียมที่ pH 4.3 โดยการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วง -500 ถึง 800 mV และมีอัตราการจ่ายแรงดันไฟฟ้า 3 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าซึ่งงานทดสอบและสารละลาย ผลการทดสอบที่ได้คือเส้นโค้งโพลาริเซชัน (รูปที่ 4.8) พบว่าในช่วงแรกเมื่อจ่ายแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าลดลง จนกระทั่งถึงค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อน (Corrosion potential,  $E_{\text{corr}}$ ) จากนั้นความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความต่างศักย์ ซึ่งจากเส้นโพลาริเซชันสามารถหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน (Corrosion current density,  $I_{\text{corr}}$ ) ซึ่งศักย์ไฟฟ้าที่กัดกร่อนจะเป็นตัวบอกความยากง่ายในการเกิดการกัดกร่อนของชิ้นงาน ส่วนกระแสการกัดกร่อนจะเป็นตัวบอกอัตราการกัดกร่อนของชิ้นงาน ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



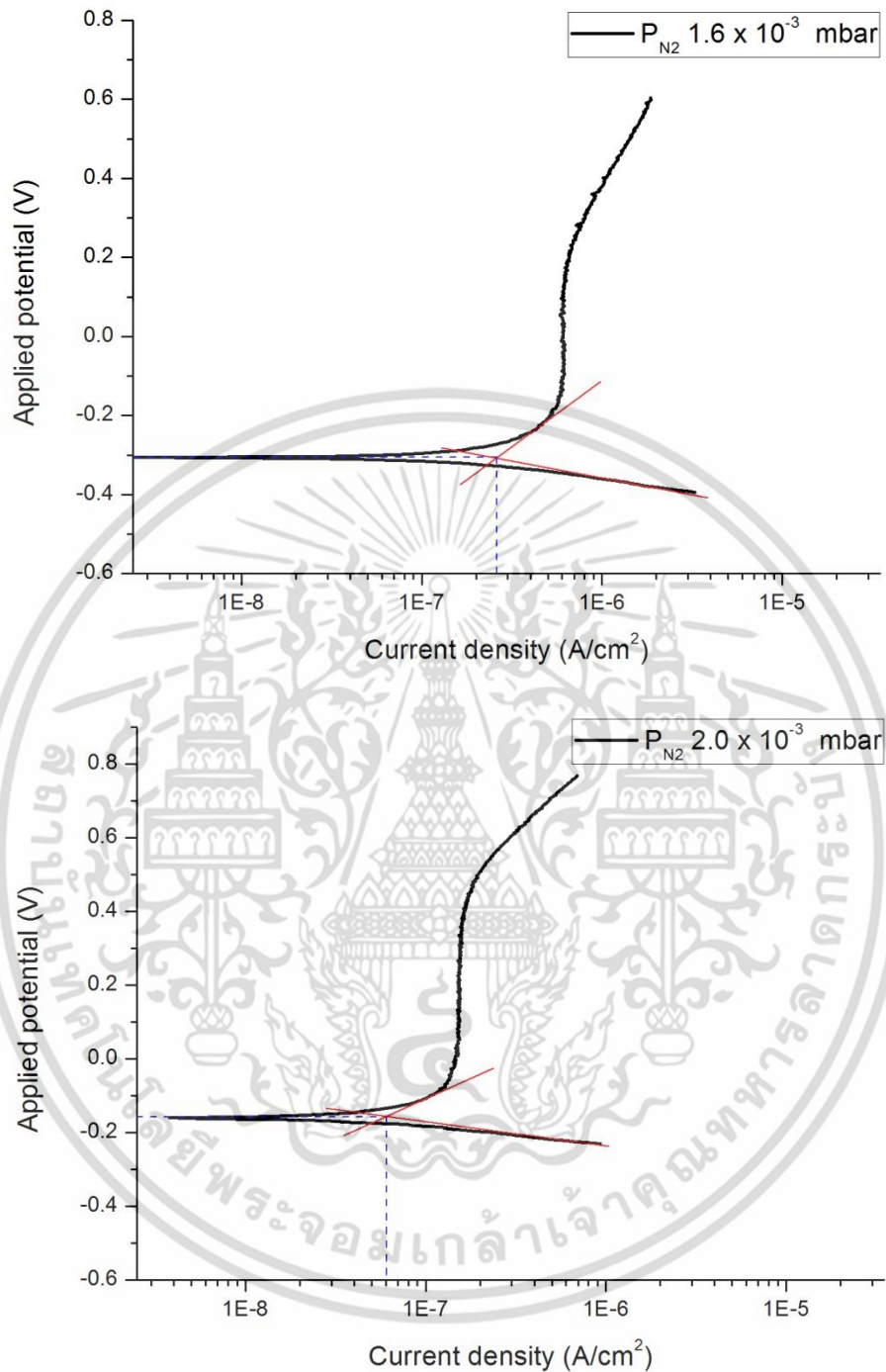
รูปที่ 4.8 การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนจากเส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



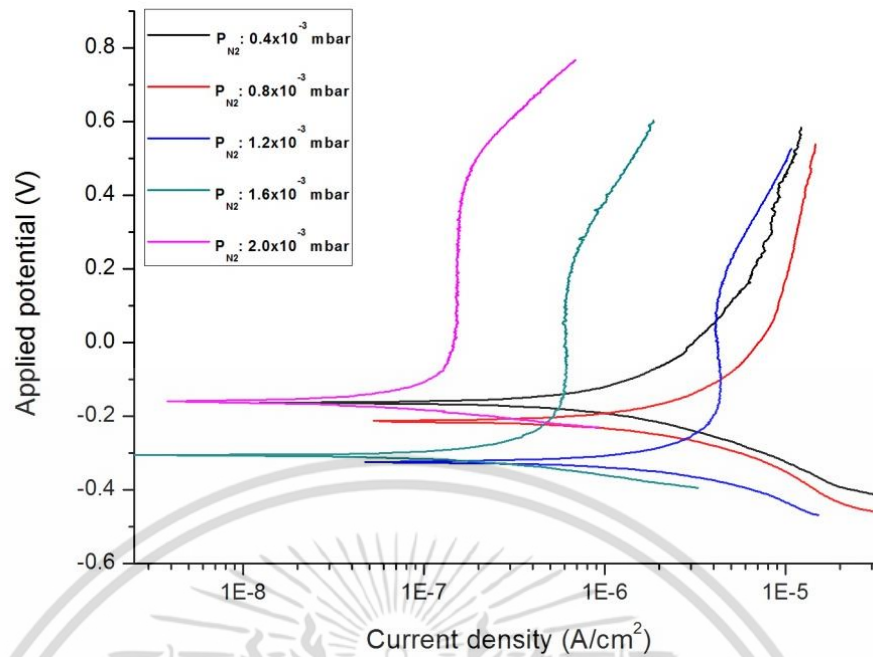
รูปที่ 4.8 (ต่อ) การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน จากเส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 (ต่อ) การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน จากเส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนซิลิกอนด้วยวิธีการดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง

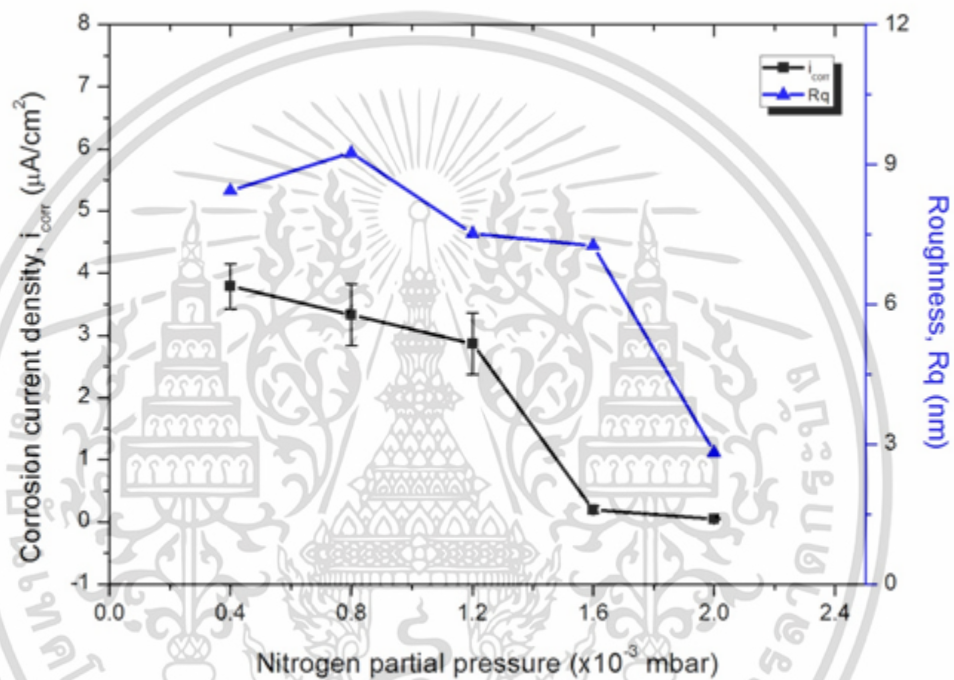
จากเส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์จะพบว่าค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นและค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน (แสดงในตารางที่ 4.5) ผลการทดสอบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราการกัดกร่อนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของฟิล์มที่มีอัตราส่วนของโลหะ (Ti) และไนโตรเจนที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มบางมากขึ้นจะทำให้ฟิล์มมีความทนทานต่อการกัดกร่อนมากขึ้น ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar โครงสร้างของฟิล์มในอัตราส่วนของไทเทเนียมและไนโตรเจนเท่ากัน ฟิล์มบางที่ได้เป็นโครงสร้างของ TiN จึงทำให้ฟิล์มบางมีความต้านทานการกัดกร่อนได้ดีที่สุด

ตารางที่ 4.5 ผลการทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

Nitrogen partial pressure (mbar)	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )				SD
		$i_{\text{corr}}(1)$	$i_{\text{corr}}(2)$	$i_{\text{corr}}(3)$	$i_{\text{corr}}(AV)$	
$0.4 \times 10^{-3}$	-0.4267	3.8259	3.4111	4.1349	3.7906	0.3632
$0.8 \times 10^{-3}$	-0.2168	3.2226	3.8648	2.9005	3.3293	0.4909
$1.2 \times 10^{-3}$	-0.3270	2.7774	3.4004	2.4235	2.8671	0.4946
$1.6 \times 10^{-3}$	-0.2036	0.2621	0.1796	0.16036	0.2007	0.0540
$2.0 \times 10^{-3}$	-0.1571	0.0609	0.0421	0.0573	0.0534	0.0100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คุณสมบัติต้านทานการกัดกร่อนสามารถพิจารณาได้จากค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อน และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ซึ่งค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนจะบ่งบอกถึงการเกิดกัดกร่อนของชิ้นงานกับสารละลายที่ใช้ในการทดสอบ เมื่อค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนมีค่าน้อยหรือติดลบ จะแสดงถึงความสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนได้น้อย และค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนนั้นหมายถึงอัตราในการกัดกร่อนชิ้นงาน เมื่อนำค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน และความหยาบของพื้นผิวฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ซึ่งแสดงดังรูปต่อไปนี้



รูปที่ 4.10 แสดงค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าความหยาบพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่ปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

จากรูปที่ 4.10 จะพบความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าความหยาบของพื้นผิวจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น โดยปกติการพิจารณาการกัดกร่อนสามารถพิจารณาจากค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ถ้า  $i_{\text{corr}}$  มีค่าน้อย ฟิล์มบางจะมีอัตราการกัดกร่อนต่ำ เมื่อค่าความหยาบพื้นผิวของฟิล์มบางที่ลดลง ก็จะส่งผลถึงค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าในการกัดกร่อนลดลงด้วย เนื่องจากความหยาบของพื้นผิวที่ลดลงทำให้พื้นผิวที่สัมผัสกับสารละลายลดน้อยลงทำให้มีการสูญเสียอิเล็กตรอนได้ยาก จึงส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนน้อยดังนั้นฟิล์มบางจึงมีอัตราการกัดกร่อนต่ำ (ทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดีขึ้น) ที่ปริมาณสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน ด้วยอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar จากข้อมูลการวิเคราะห์พบว่า ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงซิลิกอนด้วยอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar มีสภาพพื้นผิวที่เรียบมากขึ้นและโครงสร้างผลึกของฟิล์มนั้นพบแต่โครงสร้างของ TIN เมื่อนำฟิล์มบางไปทดสอบความแข็งและทดสอบสมบัติการต้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบางพบว่า ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar มีค่าความแข็งที่สูงและมีความต้านทานการกัดกร่อนได้ดี จากข้อมูลข้างต้นได้นำเงื่อนไขของการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar นำไปเป็นเงื่อนไขในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลส SS316L ซึ่งผลการวิจัยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

## 4.2 ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส SS316L

### 4.2.1 การทดสอบคุณสมบัติทางด้านสีของฟิล์ม

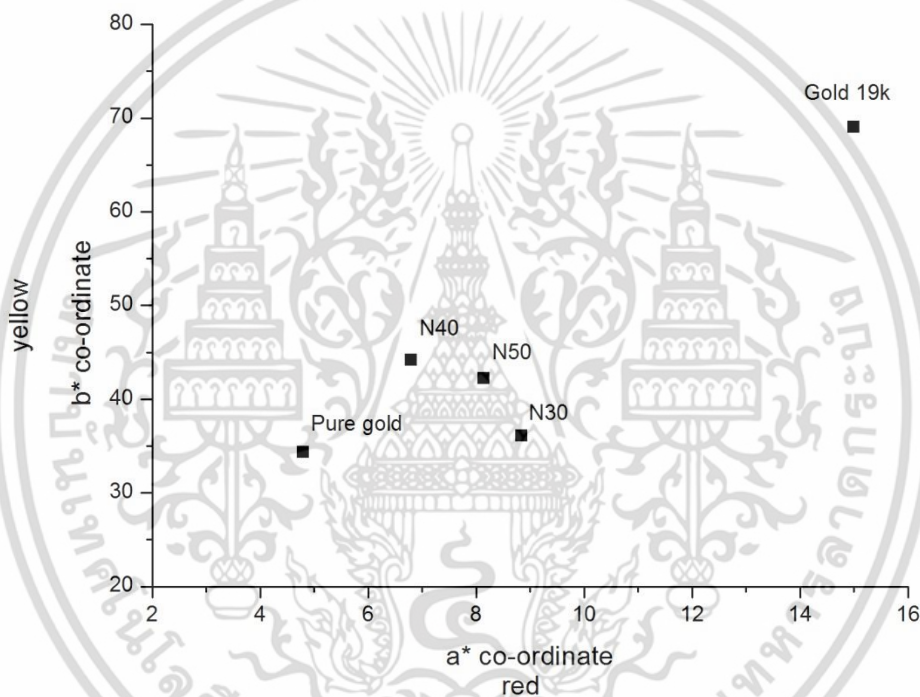
เครื่องมือที่ใช้วัดสีคือ เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) ที่สามารถวัดสีของฟิล์มออกมาเป็นตัวเลขได้ ซึ่งจะวัดปริมาณการสะท้อนแสงของวัตถุเทียบกับมาตรฐานอ้างอิง ในระบบ CIE  $L^*a^*b^*$  ด้วยแหล่งกำเนิดแสงจากหลอดไฟฟอสเฟต  $D_{65}$  ที่มุมตกกระทบ 2 องศา จากเงื่อนไขที่ได้มาจากข้อมูลข้างต้น เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ลงบนวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลส โดยมีอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ซึ่งมีรายละเอียดดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.6 ผลการทดลองวัดสีของฟิล์มในระบบ CIE  $L^*a^*b^*$

Name	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$dE^*ab$
N30	68.51	8.85	36.07	77.93
N40	72.54	6.80	44.13	85.18
N50	70.42	8.14	42.20	82.50
Pure gold(24k) [10]	84.00	4.80	34.30	-
Gold 19k [10]	71	15	69	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการทดลองวัดสีด้วยระบบ CIE L\*a\*b\* ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (ตารางที่ 4.6) โดยกำหนดให้ใช้สัญลักษณ์แทนอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนจาก  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ด้วยสัญลักษณ์ N จะได้สัญลักษณ์เป็น N30, N40 และ N50 ตามลำดับ ซึ่งผลการทดสอบของระบบ CIE L\*a\*b\* ค่าที่ระบุเป็นค่าสีคือ a\* และ b\* เมื่อค่า a\* ของผลการทดลองเป็น (+) สีจะเป็นไปในทิศทางสีแดง และค่า b\* ของผลการทดลองเป็น (+) สีจะเป็นไปในทิศทางสีเหลือง แต่ในส่วนค่าของ L\* นั้นจะบ่งบอกถึงความสว่างของสี ซึ่งค่าที่ทำให้มองเห็นเนื้อสีเด่นชัดจะเป็นค่ากลางๆ ประมาณ 50 – 60 ผลการทดสอบของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นค่าของ L\* มากจะเห็นว่าฟิล์มค่อนข้างสว่าง และในการหาค่าความแตกต่างของสีที่เป็นตัวเลขนั้นเมื่อพิจารณาค่า  $dE^*ab$  จะพบว่าที่ N40 นั้นฟิล์มมีระดับสีที่แตกต่างจากฟิล์มตัวอื่นๆ ซึ่งแสดงดังรูปต่อไปนี้

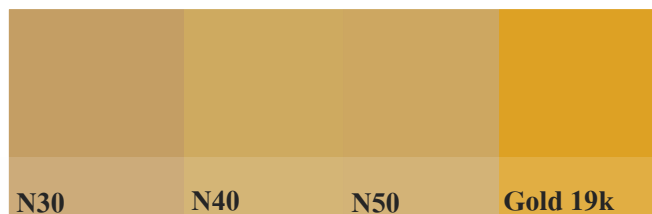


รูปที่ 4.11 แสดงค่าสีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการทดสอบในระบบ CIE

จากรูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ของค่าสีที่ได้จากการทดสอบในระบบ CIE ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ค่าสีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีค่าสีของสีเหลือง (b\*) และสีแดง (a\*) ที่ N40 ฟิล์มบางมีค่าสีของสีเหลืองมากและมีค่าสีแดงต่ำ ทำให้สีของฟิล์มที่ได้มีลักษณะออกสีเหลืองและฟิล์มบางมีความสว่างชัดเจน แต่เมื่อค่าสีของฟิล์มมีค่าสีแดงเพิ่มมากขึ้น สีของฟิล์มที่ได้มีลักษณะสีเหลืองออกน้ำตาลมากขึ้นที่ N50 และ N30 ตามลำดับ ซึ่งทำให้ค่าความสว่างลดลงดังตารางที่ 4.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ (Ph. Roquiny, 1999) อธิบายการเปลี่ยนแปลงปริมาณของแก๊สไนโตรเจนในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ในตอนแรกนั้นฟิล์มบางมีสีเทาของโลหะแต่เมื่อเพิ่มปริมาณของแก๊สไนโตรเจนมากขึ้น สีของฟิล์มก็จะเปลี่ยนกลายเป็นสีเหลืองทองโดยที่ฟิล์มบางมีโครงสร้างเป็น TiN และฟิล์มบางจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลมากขึ้นเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนสูงๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ (รูปที่ 4.4) ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเป็นโครงสร้างของ TiN ซึ่งสีของฟิล์มบางที่ได้มีลักษณะเป็นสีเหลืองทอง ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.10

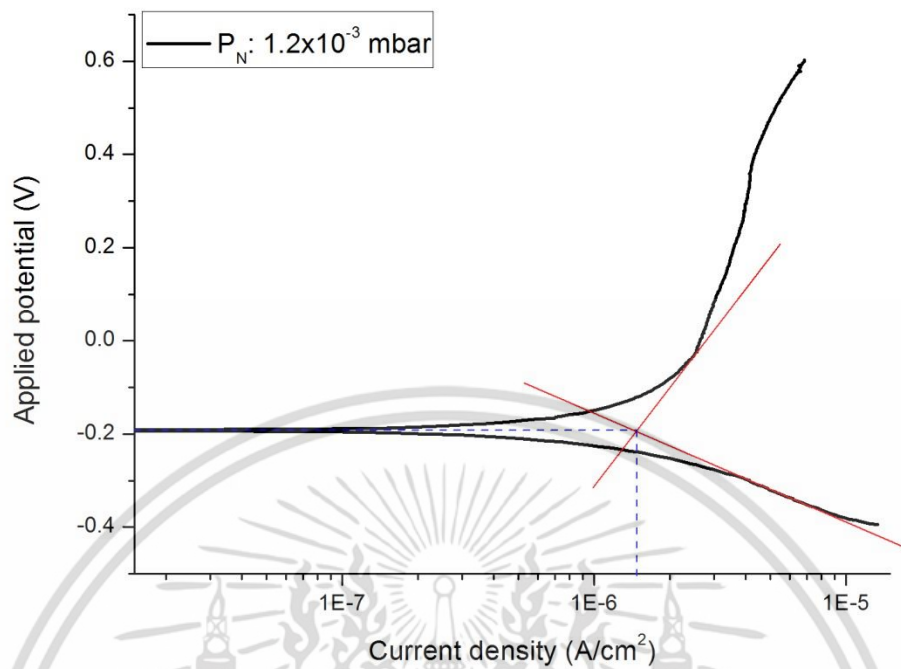


รูปที่ 4.12 สีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการทดสอบในระบบ CIE

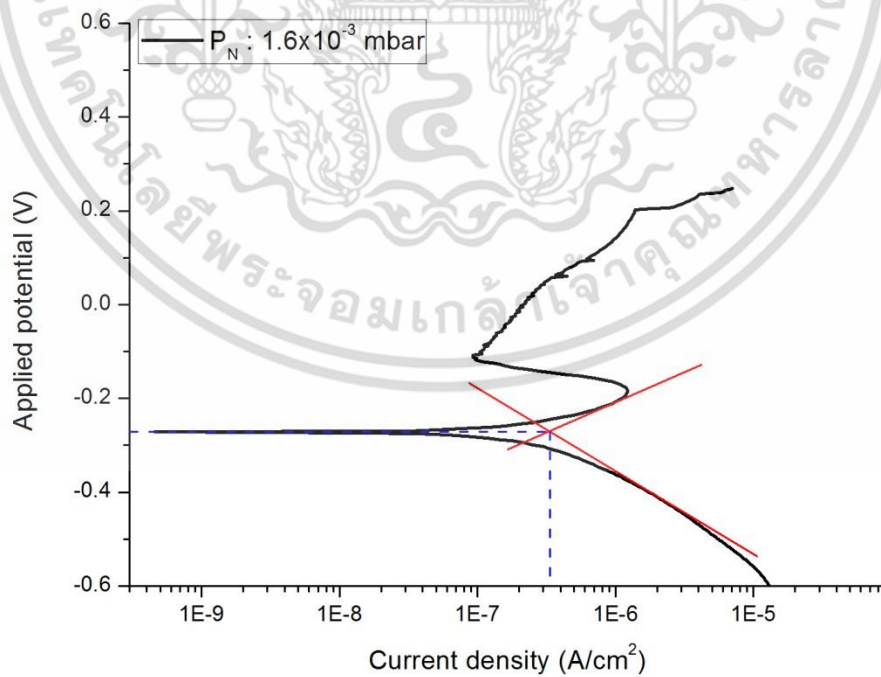
เมื่อนำค่าสีของ  $L^*a^*b^*$  ที่ได้จากการวัดสีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในแต่ละเงื่อนไข ไปตรวจสอบสีในโปรแกรมตกแต่งรูปภาพ (Adobe Photoshop CS6) ซึ่งทำให้สามารถหาสีของฟิล์มบางแสดงดังรูปที่ 4.10 เมื่อเปรียบเทียบสีของฟิล์มกับสีของทอง 19k (เป็นทองคำที่นิยมนำมาทำเป็นเครื่องประดับ) จะพบว่าสีของทองคำ 19k นั้นมีค่าของสีเหลืองและค่าของสีแดงมากกว่าค่าสีของฟิล์ม เมื่อสังเกตที่อัตราส่วนของสีเหลืองจะเห็นได้ว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีอัตราส่วนของสีเหลืองค่อนข้างต่ำ ทำให้สีของฟิล์มบางนั้นมีสีเหลืองออกน้ำตาล เมื่อค่าสีของสีแดงเพิ่มมากขึ้น ฟิล์มบางก็จะมีสีน้ำตาลเข้มขึ้น ซึ่งที่ N40 นั้นฟิล์มบางมีค่าของสีเหลืองมากทำให้สีของฟิล์มที่ได้เป็นสีเหลืองออกทอง

#### 4.2.2 การทดสอบคุณสมบัติด้านทานการกัดกร่อนของฟิล์ม

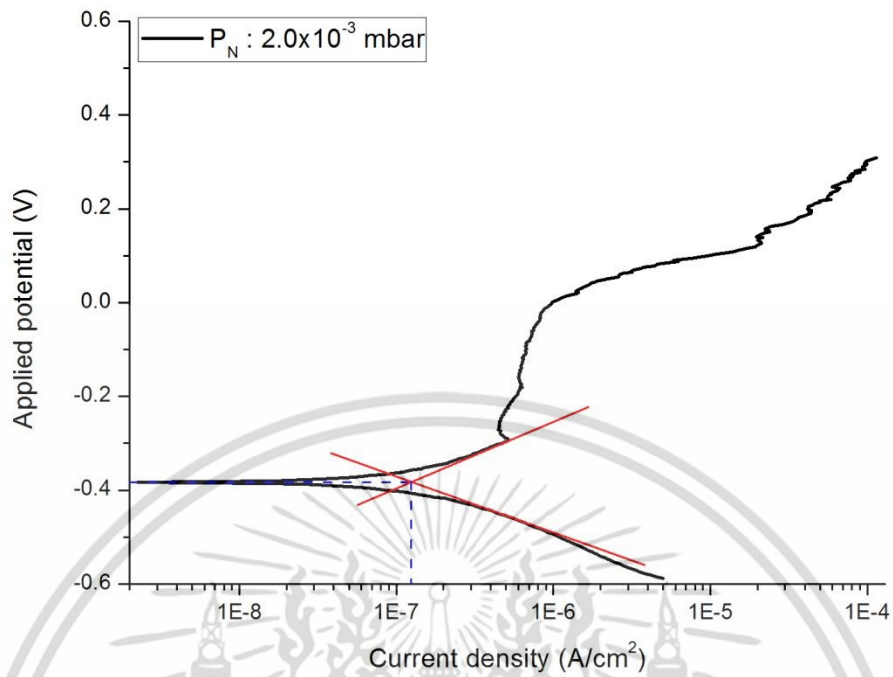
ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลส (SS316L) โดยมีอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ทำการทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตทที่อุณหภูมิห้องในสารละลายเหงื่อเทียมที่ pH 4.3 โดยการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วง -500 ถึง 800 mV และมีอัตราการจ่ายแรงดันไฟฟ้า 3 mV/s ที่ขั้วไฟฟ้าซึ่งงานทดสอบและสารละลาย ผลการทดสอบที่ได้คือเส้นโค้งโพลาริเซชัน (รูปที่ 4.11) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



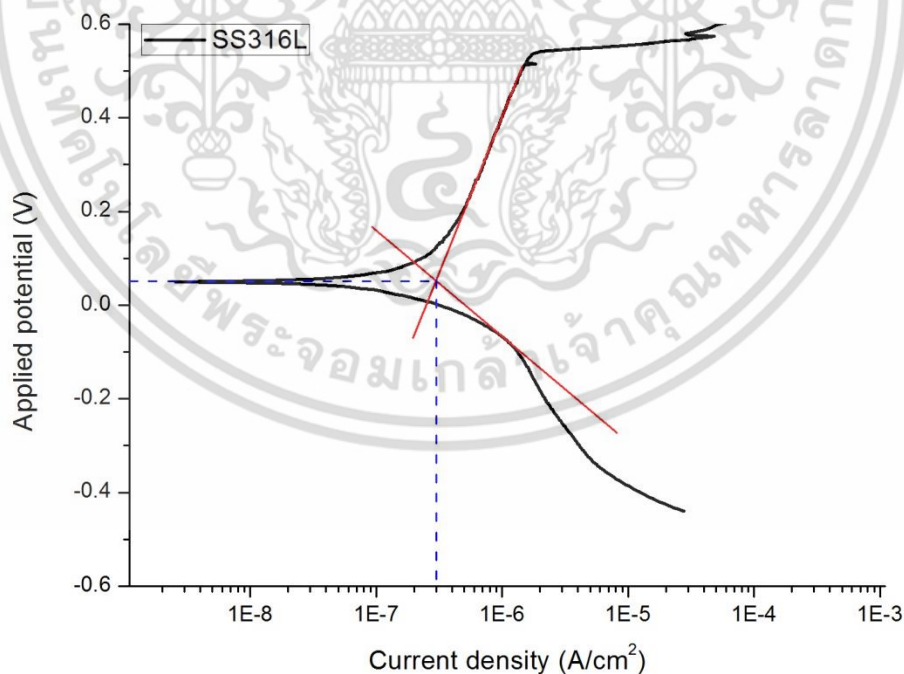
รูปที่ 4.13 การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

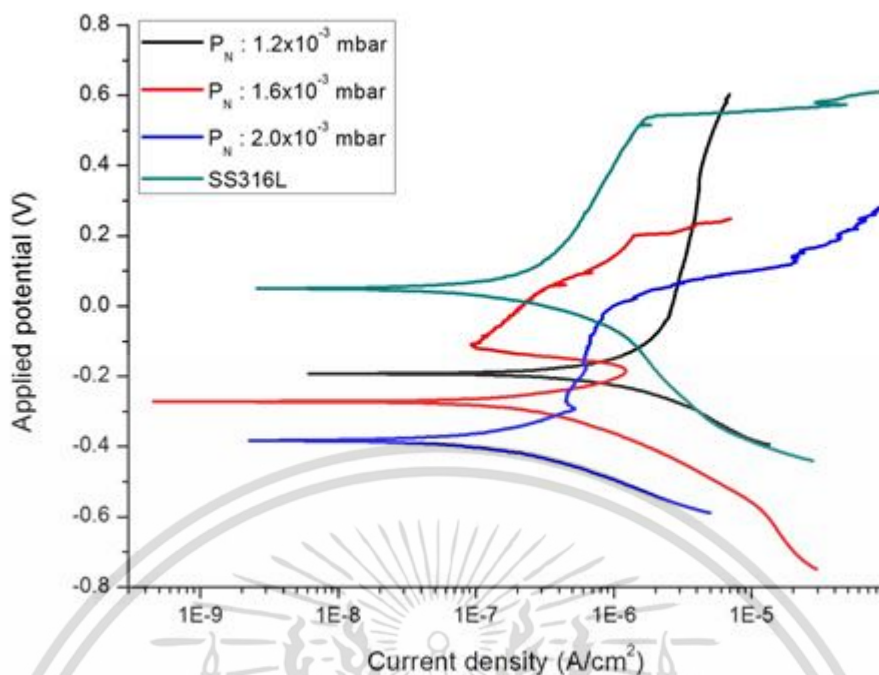


รูปที่ 4.13 (ต่อ) การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส



รูปที่ 4.13 (ต่อ) การหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 แสดงเส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ และวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลส

เส้นโค้งโพลาริเซชันของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลสด้วยอัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar และเส้นโค้งโพลาริเซชันของสแตนเลส (รูปที่ 4.13) สามารถนำไปหาค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อนและความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.7 ผลการทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนสแตนเลส

Nitrogen partial pressure (mbar)	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )				SD
		$I_{corr}(1)$	$I_{corr}(2)$	$I_{corr}(3)$	$I_{corr}(AV)$	
$1.2 \times 10^{-3}$	-0.1917	1.4711	1.2822	1.2976	1.3503	0.1049
$1.6 \times 10^{-3}$	-0.2713	0.3322	0.4667	0.3069	0.3686	1.5428
$2.0 \times 10^{-3}$	-0.3819	0.1247	0.1416	0.1129	0.1264	0.0144
SS316L	0.0514	0.2991	0.2353	0.3526	0.2957	0.0587

จากตารางที่ 4.7 จะพบว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนจะมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น เมื่อพิจารณาจากค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน  $I_{corr}$  ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar มีค่าเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนของสแตนเลส (SS316L) ทำให้ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีความต้านทานการกัดกร่อนได้ดีกว่าสแตนเลส ถึงแม้ว่าสแตนเลสจะมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีพอสมควรก็ตาม จากข้อมูลการทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอน (ตารางที่ 4.5) และที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับที่เป็นสแตนเลสนั้นมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกัน เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้นทำให้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนมีค่าลดลง และที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ฟิล์มบางนั้นมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีที่สุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

การเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $0.4 \times 10^{-3}$ ,  $0.8 \times 10^{-3}$ ,  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ในการหาเงื่อนไขและพารามิเตอร์หลักในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ทำการศึกษาคุณสมบัติเชิงกล, การกัดกร่อน และสีของฟิล์มบาง เพื่อนำฟิล์มบางไปประยุกต์เคลือบลงบนพื้นผิวของวัสดุที่ใช้ในการทำเครื่องประดับ จากผลการวิเคราะห์ที่ข้างต้นที่กล่าวมานั้นสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

1) อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้นทำให้ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางมีแนวโน้มเรียบขึ้น ซึ่งการทดสอบคุณสมบัติด้านทานการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบลงบนวัสดุรองรับซิลิกอนและสแตนเลส (SS316L) ด้วยสารละลายเหงื่อเทียม pH 4.3 ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar ฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นความต้านทานการกัดกร่อนที่ดี

2) ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีความแข็งมากขึ้น ซึ่งตรงกับผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเกิดโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไนไตรด์ (TiN) มีระนาบโดดเด่นคือ TiN (200) เมื่ออัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  และ  $2.0 \times 10^{-3}$  mbar

3) ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้นั้นจะมีสีเหลืองทองเมื่อฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกเป็น TiN จากผลการทดสอบค่าสีในระบบ CIE ที่อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  mbar ฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นมีสีเหลืองทอง

จากผลงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้หาเงื่อนไขและพารามิเตอร์หลักที่เหมาะสมในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง ได้แก่ อัตราส่วนความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน  $1.6 \times 10^{-3}$  mbar ที่ความดันรวมของระบบ  $4.0 \times 10^{-3}$  mbar, ใช้กำลังไฟฟ้าในการเคลือบที่ 300 W, ระยะห่างระหว่างเป้าสารเคลือบกับวัสดุรองรับ 2.5-3.0 cm, และให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับ  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งทำให้ได้สมบัติของฟิล์มที่เหมาะสมในการนำไปใช้ประยุกต์เคลือบลงบนเครื่องประดับได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตริง การที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เคลือบลงบนเครื่องประดับได้นั้น ยังมีรายละเอียดและเงื่อนไขที่ต้องปรับปรุงแก้ไขให้เหมาะสม ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1) พื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์นั้นมีผลต่อความต้านทานการกัดกร่อนและความสว่างของฟิล์ม เพื่อให้ฟิล์มบางที่เคลือบได้มีพื้นผิวที่เรียบสมควรปรับสภาพพื้นผิววัสดุรองรับให้เหมาะสม เนื่องจากฟิล์มบางที่เคลือบลงบนเครื่องประดับใช้ความหนาเพียงไม่กี่ไมโครเมตร

2) สีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบได้มีลักษณะเป็นสีเหลืองทองออกน้ำตาลซึ่งมีค่าสีเหลืองน้อยกว่าค่าสีเหลืองของทองคำที่ใช้ทำเครื่องประดับ ดังนั้นควรปรับให้ฟิล์มบางมีค่าสีเหลืองเพิ่มมากขึ้น เพื่อให้มีสีใกล้เคียงกับสีของทองคำให้มากที่สุด



## อ้างอิง

- [1] Bunshah, R.F. 1994. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating, 2<sup>nd</sup> ed., New Jersey. Noyes Publications.
- [2] Wasa, K. and Hayakawa. 1992. Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications, New Jersey, Noyes Publications.
- [3] Chapmaam, B., 1980, Glow Discharge Processes, New York, John Wiley & Sons.
- [4] Hummel R.E. and Guenther K.H. 1995. Optical Properties Volume 1 Thin Films for Optical Coating, London, Boca Raton.
- [5] Rohde, S.L. and Munz, 1991. Sputtering Deposition in Advance Surface Coating: Handbook of Surface Engineering, New York, Chapman and Hall.
- [6] Z. Han, J. Tian, Q. Lai, X. Yu, G. Li, Surface coating & Technology 162 (2003) 189.
- [7] Vaz, F., Cerqueira, P., Rebouta, L., Nascimento, S.M.C., Alves, E., Goudeau, Ph., Rivie're, J.P., Pischow, K. and de Rijk. 2004. Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films. *Thin Solid Films*. 447-448 : 449-454.
- [8] M. Benegra, D.G. Lamas, M.E. Fernandez de Rapp, N. Mingolo, A.O. Kunrath, R.M. Souza. 2006. Residual stresses in titanium nitride thin films deposited by direct current and pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 494 : 146-150
- [9] E.S. Berkovich. 1951. Three-faceted diamond pyramid for micro-hardness testing. *Ind. Diamond Rev*. 127 : 129-133
- [10] Ph. Roquiny, F. Bodart, G. Terwagne. 1999. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C. *Surface and Coating Technology*. 116-119 : 278-283
- [11] Li-Jian Meng, M.P. dos Santos. 1997. Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures. *Surface and Coating Technology*. 90 : 64-70
- [12] XU Xuan-qian, YE Hui, ZOU Tong. 2006. Characterization of DC magnetron sputtering deposited thin films of TiN for SBN/MgO/TiN/Si structural waveguide. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. 7(3) : 472-476
- [13] Laurette Combadiere, Jean Machel. 1996. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of the substrate temperature on structure, composition and morphology of the films. *Surface and Coatings Technology*. 88 : 17-27.

เอกสารนี้เป็นเอกสารทรัพย์สินทางปัญญาหรือสิทธิบัตรของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ไปยังประชาชนด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## อ้างอิง (ต่อ)

- [14] Duh, J.G. and Doong, J.C. 1993. Structure, Hardness and Adhesion in electroless nickel interlayer modified TiN coating on mild steel. *Surface and Coating Technology*. 56 : 257-266.
- [15] Clarke, P.J., 1977. *Vacuum Science Technology*. 12 : 818
- [16] Wittmer, M. 1985. Properties and microelectronic application of thin films of refractory metal nitrides. *Vacuum Science & Technology*. 3 : 1797-1803
- [17] Clive Whiston. 1987. *X-ray Methode*. UK, Wolverhampton Polytechnic.
- [18] รศ. แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, 2534. *Principle and Techniques of Instrumental Analysis Spectroscopy*. กรุงเทพฯ. ชวนพิมพ์.
- [19] Ulrich Heubner, Werbohl (D). 2009. *Stainless/When Health Comes First*. Brussels, Euro Inox.
- [20] ญาณิศา สุจริตอภิรักษ์ และ ชนกฤต หอมสุวรรณ. 2557. “ผลของอัตราส่วนแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนที่มีผลต่อสีและคุณสมบัติการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง” วิทยาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลของอัตราส่วนแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนที่มีผลต่อสีและคุณสมบัติการกัดกร่อนของ  
ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง

## The influence of Ar:N ratio on color and corrosion properties of TiN thin film deposited by DC reactive magnetron sputtering

ผู้วิจัย นายพิสิษฐพัชญ์ นิ่มนวล (ผู้วิจัย), ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก (อาจารย์ที่ปรึกษา), ดร.ราชศักดิ์  
ศักดิ์านุกภาพ (อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม)

สาขาวิชาฟิสิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนในกระบวนการเตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์โดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง (DC Reactive Magnetron Sputtering) ที่ส่งผลต่อสีฟิล์ม อัตราการเคลือบ และอัตราการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เพื่อนำไปประยุกต์เคลือบบนผิวของเครื่องประดับเพื่อเพิ่มความสวยงาม ฟิล์มถูกเคลือบลงบนฐานรองรับที่เป็นซิลิกอน (Si) อัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวม (Nitrogen Partial Pressure) ที่ใช้คือ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ตามลำดับจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าฟิล์มบางแสดงระนาบที่โดดเด่น (Preferred Orientation) คือ ระนาบ (111) และ (200) จากการศึกษาลักษณะของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม พบว่าเมื่ออัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์จะมีความเรียบมากขึ้น แต่จะส่งผลถึงอัตราการเคลือบที่ลดลง นอกจากนี้ ฟิล์มบางจะเปลี่ยนจากสีทอง-เหลืองเป็น สีทอง-แดง และสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดี เมื่ออัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมสำหรับนำมาประยุกต์เคลือบเพื่อความสวยงามคือ 20%

คำสำคัญ : ไทเทเนียมไนไตรด์, ดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริง, สีและการกัดกร่อน

## Abstract

This special project studied the result of Ar:N ratio in the process of preparing a thin film of TiN deposited by DC reactive magnetron sputtering effect on color of film, deposition rate and the rate of corrosion in sodium chloride (NaCl) which was applied as coating for decorations. The film was coated on Si substrate. The ratio of nitrogen per total pressure (Nitrogen Partial Pressure) is 10%, 20%, 30%, 40% and 50% respectively. The analysis by measuring their X-ray diffraction thin film showed the (111) and (200) preferred orientation. Characterization of the surface measured by atomic force microscopy found that when the ratio of nitrogen increased, surface of TiN thin film was smoother but effect on deposition rate was decreased. In addition, the color of TiN thin film changed from golden-yellow to gold – red and became more resistant to corrosion when the ratio of nitrogen increased. Therefore, the ratio of nitrogen suitable for coatings applied for decoration is 20 %

**Key word:** Titanium Nitride, DC reactive magnetron sputtering, color and corrosion

## บทนำ

การปรับปรุงเชิงผิวของวัสดุแนวทางหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจจากภาคอุตสาหกรรมและนักวิจัยคือการเคลือบแข็ง (Hard coating) และการเคลือบเพื่อสวยงาม (decorative coating) การเคลือบสารที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการในลักษณะของฟิล์มบางด้วยการเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum coating) โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้วยเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางด้วยกระบวนการทางฟิสิกส์ (Physical vapor deposition process, PVD) ซึ่งมีหลายวิธี เช่น วิธีระเหยสาร (Thermal process, Arc vapor deposition) และวิธีสปัตเตอร์ริง (Sputtering) โดยวิธีการเคลือบแบบสปัตเตอร์ริงนั้นอาศัยการทำให้อะตอมสารเคลือบหลุดออกจากผิวสารเคลือบด้วยการถ่ายเทโมเมนตัมแล้วพุ่งกระจายเข้าจับและยึดติดกับผิววัสดุรองรับ ไม่ทำให้วัสดุเสียรูปทรงหรือเสียความแข็งแรงเนื่องจากสามารถเคลือบที่อุณหภูมิต่ำ ไม่ทำให้ส่วนคมหรือขนาดของวัสดุผิดไป เพราะการเคลือบหนาเพียง 2-3  $\mu\text{m}$  การเคลือบซึ่งเตรียมในสภาวะสุญญากาศ ดังนั้นจึงให้การยึดเกาะที่ดีมากระหว่างสารเคลือบกับวัสดุรองรับ และการเคลือบโดยวิธีสปัตเตอร์ริงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะใด ๆ ต่อสิ่งแวดล้อม

ไทเทเนียมไนไตรด์ เป็นสารประกอบเซรามิกที่มีความเสถียรทางเคมีสูง ทนอุณหภูมิสูง สัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ มีความแข็งสูง[1] จึงนิยมใช้เป็นชั้นเคลือบป้องกัน สำหรับในอุตสาหกรรม การตัดเจาะแบบแห้งและขึ้นรูป ที่ใช้ความเร็วในการตัดสูงเพื่อเพิ่มความแข็งแรงและยืดอายุใช้งาน นอกจากนี้ยังมีการนำฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มาใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์อีกด้วย ที่สำคัญฟิล์ม

บางไทเทเนียมไนไตรด์ยังมีสีทองที่สวยงาม[2] จึงเหมาะสำหรับนำไปใช้เคลือบชิ้นงานที่ต้องการหรือเน้นความสวยงาม เช่น เข็มกลัด ต่างหู นาฬิกากรอบแว่นตา เป็นต้น ทำให้ได้ชิ้นงานสีทองสวยงามที่คงทน ไม่เกิดรอยขีดข่วนได้ง่าย

Ph. Roquiny[2] เคลือบฟิล์มบางด้วยวิธีอีซีวีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงที่อุณหภูมิของวัสดุรองรับต่ำกว่า  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยเปลี่ยนอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนที่ค่าต่างๆ ผลการทดลองที่ได้ฟิล์มบางจะมีสีเงินของไทเทเนียมเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนต่ำๆ และเมื่อเพิ่มปริมาณของแก๊สไนโตรเจนฟิล์มบางที่ได้มีสีเหลืองทอง และฟิล์มบางเป็นสีน้ำตาลแดงเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนสูงๆ โดยใช้ทฤษฎีของ Lorentz-Drude อธิบายลักษณะสีของฟิล์มบางที่เปลี่ยนแปลง

Li-JianMeng[4] เคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์โดยใช้วิธีอีซีวีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริงลงบนกระจกสไลด์ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างผลึก คุณสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสง ระบายของฟิล์มบางที่พบในโครงสร้างผลึกคือ (111) และความเข้มจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น

Duh, Doong[5] พบว่าอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนและแก๊สไนโตรเจนมีอิทธิพลความเป็นระบายและโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยที่อัตราการเคลือบจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนลดลง ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เกิดเมื่อมีอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อไนโตรเจนอยู่ในช่วง 90/10 ถึง 70/30 และที่อัตราส่วน 95/5, 60/40 ไม่พบความเป็นระบายและโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

L.Combadiere[3] ได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิของวัสดุรองรับ ที่มีผลต่อโครงสร้างผลึกและลักษณะของพื้นผิวฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ โดยเคลือบด้วยวิธีแมกนีตรอนสปีดเตอริง พบว่าที่ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนคงที่ โครงสร้างของฟิล์มบางจะแปรตามอุณหภูมิเมื่อวิเคราะห์ด้วย XRD ฟิล์มบางมีแนวโน้มที่มีความหนาแน่นและความเป็นระบายที่ (311), (111) และ (200) ที่อุณหภูมิของวัสดุรองรับสูงกว่า  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งฟิล์มบางมีโครงสร้างผลึกของ TiN ในทางตรงกันข้ามเมื่ออุณหภูมิของวัสดุรองรับต่ำกว่า  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทำให้โครงสร้างผลึกของฟิล์มบางมีอัตราส่วนของ N/Ti จะมากกว่า ซึ่งทำให้ห่อหุ้มของไนโตรเจนเกิดหลุดออก (desorption) จากฟิล์มบางในการเคลือบ

จากบทความวิจัยนี้กล่าวถึงผลการศึกษาเทคนิคและกระบวนการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ตลอดจนคุณสมบัติบางประการของฟิล์มบางที่เคลือบได้ ซึ่งยังไม่ได้มีการศึกษาคุณสมบัติการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการนำฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มาเคลือบเครื่องประดับ โดยจะศึกษาอัตราส่วนของแก๊สในการเคลือบที่มีผลต่อสี อัตราการเคลือบ และการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.1% โดยมวลของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ เพื่อนำไปประยุกต์เคลือบบนผิวของเครื่องประดับเพื่อเพิ่มความสวยงาม

### วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ ที่มีผลต่อสี อัตราการเคลือบ และการกัดกร่อนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 0.1% โดยมวลของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ เพื่อนำไปประยุกต์เคลือบบนผิวของเครื่องประดับเพื่อเพิ่มความสวยงาม

### อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ถูกเคลือบในระบบสุญญากาศด้วยเทคนิควิธีแอคทีฟดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริง โดยใช้เป้าไทเทเนียม (99.99%) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 นิ้ว แก๊สอาร์กอน (99.999%) เป็นแก๊สทำปฏิกิริยา และแก๊สไนโตรเจน (99.999%) เป็นแก๊สไปปฏิกิริยา สร้างภาวะสุญญากาศโดยลดความดันในห้องเคลือบด้วยเครื่องสูบบแบบเพอร์โอย (Oil sealed rotary vacuum pump) ใช้มาตรวัดความดันของ PFEIFFER และแหล่งจ่ายกำลังไฟฟ้าของ Pinnacle

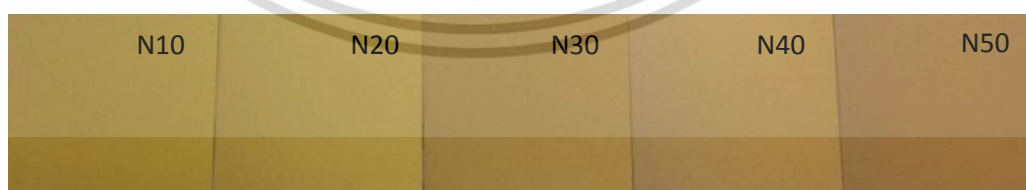
กระบวนการขั้นตอนการเคลือบเริ่มจากนำวัสดุรองรับที่เป็นซิลิกอนขนาด 3x3 เซนติเมตร ที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยกระบวนการเคมีโดยใช้กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนจำพวกสารประกอบอินทรีย์แล้วเอาเข้าห้องเคลือบสุญญากาศวางวัสดุรองรับบนฐานรองรับที่ติดตั้งตัวทำความร้อนโดยใช้หลอดฮาโลเจน (Halogen lamp) เพื่อให้ความร้อนกับวัสดุรองรับก่อนการสปัตเตอริง เมื่อนำวัสดุรองรับติดตั้งในห้องเคลือบสุญญากาศแล้วลดความดันในห้อง

เคลือบที่ความดัน  $4.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ เพื่อทำความสะอาดภายในห้องเคลือบแล้วลดความดันลงเท่าความดันพื้น ให้ความร้อนแก่วัสดุรองรับที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 45 นาที แล้วควบคุมอัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจนกับแก๊สอาร์กอนที่ความดันรวม  $4.0 \times 10^{-3}$  มิลลิบาร์ ในอัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจน คือ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ของความดันรวมสเป็คเตอรืงที่กำลังไฟฟ้า 300 วัตต์ โดยใช้เวลาในการเคลือบ 60 นาที

ฟิล์มบางที่เคลือบได้นำไปศึกษาโครงสร้างของผลึก อัตราการเคลือบ สภาพพื้นผิว ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) โดยใช้  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056$  อังสตรอม), กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy, AFM) ใช้โหมดการวัด Non-contact Mode, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และการกักกร่อนด้วยเครื่องโพเทนชิโอสแตท (Potentiostat Analyzer) ซึ่งใช้หลักการทางไฟฟ้าเคมี

## ผลการวิจัย

ในงานวิจัยได้เตรียมฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ และศึกษาผลของอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนในการเคลือบฟิล์มบางที่มีผลต่อสี อัตราการเคลือบ และการกักกร่อนของฟิล์มบาง โดยมีอัตราส่วนความดันแก๊สไนโตรเจนต่อความดันรวมเท่ากับ 10%, 20%, 30%, 40% และ 50% ตามลำดับ โดยที่สัญลักษณ์ N แทนปริมาณของแก๊สไนโตรเจน จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น สีของฟิล์มบางจะเปลี่ยนจากสีในโทนอ่อน (เหลือง, ทอง) จนมีสีในโทนเข้ม (น้ำตาล, ทอง, แดง) แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 สีของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบบนซิลิกอนเมื่อมีปริมาณแก๊สไนโตรเจนต่างๆ

ลักษณะสีของฟิล์มบางที่เปลี่ยนแปลงสามารถอธิบายได้จากทฤษฎีของ Lorentz-Drude โดยทฤษฎีนี้พบว่าความถี่พลาสมา (Plasma Frequency;  $\omega_p$ ) มีค่าเป็น[2]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (1)$$

โดยที่  $\omega_p$  คือ ความถี่พลาสมา

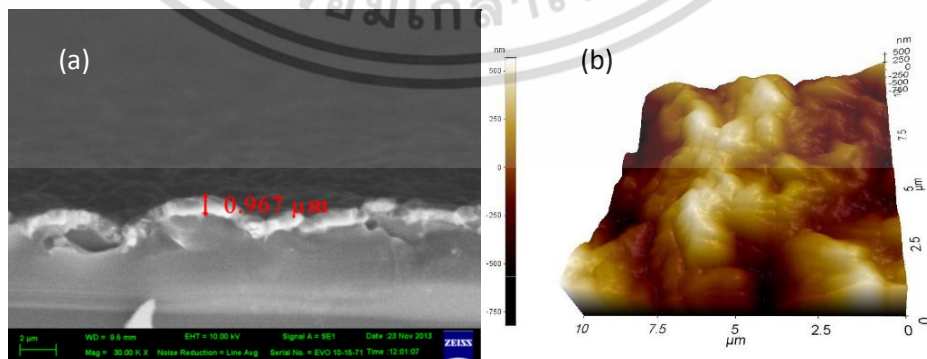
$n$  คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโลหะ

$e$  คือ ความจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอน

$m^*$  คือ มวลประสิทธิผลของอิเล็กตรอน

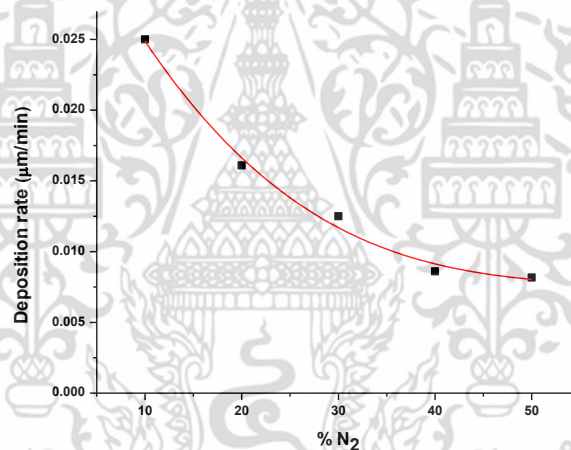
$\epsilon_0$  คือ สภาพยอมของสุญญากาศ (Permittivity of free space)

จากสมการ (1) จะเห็นได้ว่า Plasma Frequency ( $\omega_p$ ) ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโลหะ ( $n$ ) ดังนั้นเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนในระบบสเปคโตริงเพิ่มขึ้นทำให้สัดส่วนของแก๊สอาร์กอนลดลงซึ่งเป็นแก๊สไวปฏิกิริยา จะทำให้ปริมาณอะตอมของโลหะไทเทเนียมมีจำนวนลดลง ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในโลหะก็ลดลงด้วย ซึ่งความถี่พลาสมาของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนน้อย ( $\omega_p = 3.58 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) จะใกล้เคียงกับความถี่ของแสงสีเหลือง (ที่มีความยาวคลื่น  $525 \text{ nm} = 3.59 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) จึงทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีสีทองออกเหลือง และเมื่อเพิ่มปริมาณของแก๊สไนโตรเจนในระบบสเปคโตริงค่าความถี่พลาสมา ( $\omega_p = 2.689 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) จะใกล้เคียงกับความถี่ของแสงสีแดง (ที่มีความยาวคลื่น  $700 \text{ nm} = 2.693 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) จึงทำให้ฟิล์มบางที่ได้มีสีทองออกแดง



รูปที่ 2 ภาพตัดขวางและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ เมื่อปริมาณแก๊สไนโตรเจน 20%

เมื่อนำฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์วิเคราะห์ภาพตัดขวางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด(SEM)พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์มีความหนาเท่ากับ 1.238  $\mu\text{m}$ , 0.967  $\mu\text{m}$ , 0.750  $\mu\text{m}$ , 0.516  $\mu\text{m}$  และ 0.490  $\mu\text{m}$  สำหรับฟิล์ม N10, N20, N30, N40 และ N50 ตามลำดับ (ดังรูปที่ 2(a)) ซึ่งสามารถคำนวณหาอัตราการเคลือบ (Deposition rate) แสดงดังตารางที่ 1 จะสังเกตเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการสปัตเตอริงเพิ่มขึ้น ความหนาของฟิล์มบางจะลดลง ทั้งนี้เพราะว่าเมื่อปริมาณของแก๊สไนโตรเจนมากขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณของแก๊สอาร์กอนลดลง ทำให้ไอออนของแก๊สอาร์กอนที่เข้าไปชนกับเป้าโลหะไทเทเนียมมีจำนวนน้อยลง และอะตอมของโลหะไทเทเนียมที่รวมตัวกับแก๊สไนโตรเจนในระบบสปัตเตอริงจะน้อยลงไปด้วยทำให้อัตราการเคลือบลดลงดังรูปที่ 3 ซึ่งทำให้ฟิล์มไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้บางลง

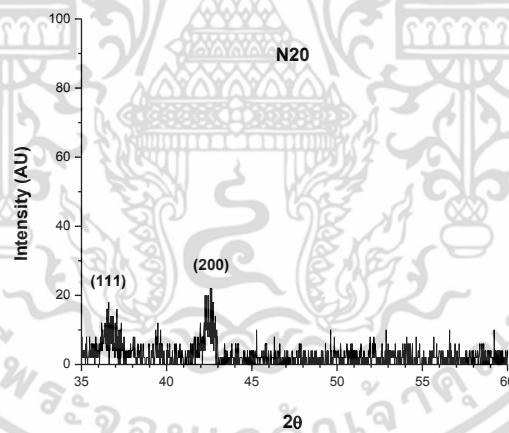


รูปที่ 3 อัตราการเคลือบของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ต่ออัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจน

รูปที่ 2(b) การวัดพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ด้วยเทคนิคการวัดกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ในโหมดการวัดแบบ Non-contact เมื่อปริมาณสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์จะเรียบขึ้น สังเกตได้จากค่า Roughness root mean square (ในตารางที่ 1) ที่ลดลง ซึ่งอธิบายได้โดย เมื่อปริมาณสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนในระบบสปัตเตอริงมากขึ้น จำนวนไอออนของแก๊สอาร์กอนที่ชนกับเป้าโลหะไทเทเนียมจะมีจำนวนลดลง ส่งผลให้อุณหภูมิของไทเทเนียมไนไตรด์มีเวลามากพอที่จะแพร่ไปตามผิวของวัสดุรองรับ ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบจึงมีความเรียบมากขึ้น

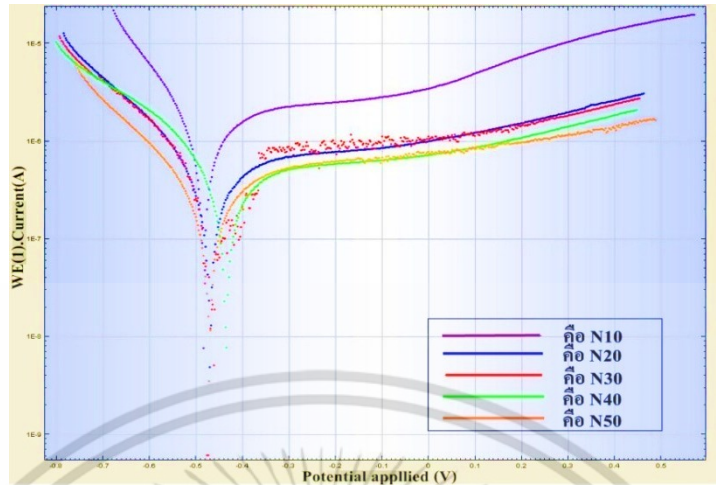
ตารางที่ 1 ผลการทดลองการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

Nitrogen (N)	Power 300 W		Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Deposition rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Roughness; Rq (nm)
	Volt (V)	Current (A)			
N10	326.20	0.94	1.238	0.021	239.938
N20	332.67	0.92	0.962	0.016	222.101
N30	345.67	0.89	0.750	0.013	198.605
N40	359.17	0.85	0.516	$8.6 \times 10^{-3}$	172.724
N50	370.83	0.83	0.490	$8.2 \times 10^{-3}$	171.188



รูปที่ 4 ลักษณะโครงสร้างของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์เมื่อปริมาณไนโตรเจน 20%

นำฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ไปทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เมื่อพิจารณาการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่ได้จากการเคลือบ ระนาบของโครงสร้างผลึกที่พบ คือ (111), (200) และ (220) ตรงกับมุม  $2\theta$  เท่ากับ  $36.6^\circ$ ,  $42.59^\circ$  และ  $61.86^\circ$  ตามลำดับ โดยเทียบกับฐานข้อมูล PDF381420 สามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นเป็นฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์แสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 5 ผลการวัดการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

รูปที่ 5 แสดงผลของการวัดการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยวิธีการดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปัตเตอริง จากผลการวัดพบว่า ในช่วงแรกค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าลดลง เมื่อเพิ่มความต่างศักย์จนกระทั่งถึงค่าความต่างศักย์ที่เกิดการกัดกร่อน ( $E_{\text{corr}}$ )

จากนั้นในช่วงที่สอง พบว่าค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความต่างศักย์เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 5 เมื่อพิจารณาที่ตำแหน่งความต่างศักย์ที่ทำให้ค่ากระแสต่ำที่สุด ( $E_{\text{corr}}$ ) พบว่าฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบด้วยความดันแก๊สไนโตรเจนที่แตกต่างกันให้ค่า  $E_{\text{corr}}$  ใกล้เคียงกันในช่วง -0.4 ถึง -0.5 โวลต์ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อปริมาณอัตราส่วนความดันแก๊สไนโตรเจนเพิ่มมากขึ้น อัตราการกัดกร่อนมีแนวโน้มลดลง ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของฟิล์มที่มีอัตราส่วนของโลหะ (Ti) และไนโตรเจนที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อปริมาณของไนโตรเจนในฟิล์มบางมากขึ้นจะทำให้ฟิล์มมีความทนทานต่อการกัดกร่อนมากขึ้น

หากพิจารณาค่าของกระแสไฟฟ้าที่ความต่างศักย์มีค่าเป็นบวก ที่ความดันแก๊สไนโตรเจน 10% (N10) จะมีกระแสไฟฟ้าสูงที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า N10 จะถูกกัดกร่อนได้ดี เนื่องจากมีความเป็นโลหะสูงสามารถให้อิเล็กตรอนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ N20, N30, N40 และ N50 ตามลำดับ ซึ่ง N50 จะสามารถทนการกัดกร่อนได้ดีที่สุด

ตารางที่ 2 ค่า Polarization resistance ของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์

ตัวอย่าง	Polarization resistance (kΩ)
N10	36.8980
N20	171.430
N30	162.100
N40	243.920
N50	245.060

จากตารางที่ 2 แสดงให้เห็นว่า เมื่อค่าปริมาณแก๊สไนโตรเจนในระบบสเปคโตรริงเพิ่มขึ้น ค่า Polarization resistance เพิ่มขึ้นด้วย

โดยปกติการพิจารณาการกัดกร่อนสามารถพิจารณาได้ 2 กรณี คือ พิจารณาจากความต่างศักย์ที่ทำให้กระแสมีค่าต่ำสุด ( $E_{corr}$ ) ถ้า  $E_{corr}$  มีค่าน้อย (ติดลบมาก) แสดงว่าฟิล์มมีความเป็นแคโทดหรือมีการสูญเสียอิเล็กตรอนได้ง่าย ดังนั้นฟิล์มจะมีอัตราการกัดกร่อนสูง (ทนทานต่อการกัดกร่อนได้น้อย) และสามารถพิจารณาจากความต้านทาน เมื่อความต้านทานของฟิล์มเพิ่มขึ้นก็จะส่งผลถึงความต้านทานในการกัดกร่อนมากขึ้น กระแสไฟฟ้าจะลดลง ดังนั้นฟิล์มจะมีอัตราการกัดกร่อนต่ำ (ทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดีขึ้น)

### สรุปผลการวิจัย

ฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ในงานวิจัยนี้ที่เคลือบโดยวิธีดีซีอีแอกทีฟแมกนีตรอนสเปคโตรริงบนแผ่นซิลิกอน เพื่อศึกษาอัตราส่วนของแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ พบว่าปริมาณสัดส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น สีของฟิล์มบางจะเปลี่ยนจากสีในโทนอ่อน (เหลือง, ทอง) จนมีสีในโทนเข้ม (น้ำตาล, ทอง, แดง) ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการสเปคโตรริงเพิ่มขึ้น อัตราการเคลือบของฟิล์มบางจะลดลงและลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์จึงมีความเรียบมากขึ้น ซึ่งโครงสร้างผลึกของฟิล์มบางที่เคลือบได้นั้นมีระนาบของโครงสร้างผลึกตรงกับฐานข้อมูลของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์แสดงระนาบที่โดดเด่นคือ ระนาบ (111) และ (200)

การพิจารณาการกัดกร่อนที่ปริมาณของแก๊สไนโตรเจน 10% จะถูกกัดกร่อนได้ดี เนื่องจากมีความเป็นโลหะสูงสามารถให้อิเล็กตรอนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ 20%, 30%, 40% และ 50% ตามลำดับ ซึ่งที่ปริมาณของแก๊สไนโตรเจน 50% จะสามารถทนการกัดกร่อนได้ดีที่สุดและสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดีเมื่ออัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจนเพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนของแก๊สไนโตรเจนที่เหมาะสมสำหรับนำมาประยุกต์เคลือบเพื่อความสวยงามคือ 20% เนื่องจากมีอัตราการเคลือบที่เหมาะสม อัตราการกัดกร่อนที่ต่ำสามารถทนทานต่อการกัดกร่อนได้ดีซึ่งสามารถยืนอายุการใช้งานของเครื่องประดับ และสีของฟิล์มบางมีสีเหลืองทองสวยงาม

### ข้อเสนอแนะ

แนวทางของงานวิจัยต่อไปในการเคลือบฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ควรให้ความสำคัญของฟิล์มบางเท่ากันและเคลือบฟิล์มบางลงบนวัสดุที่ใช้ทำเครื่องประดับ

### บรรณานุกรม

- [1] Y. Yin, L. Hang, S. Zhang and X.L. Bui (2007), "Thin solid films" 515 (2007) 2829-2832. Thermal oxidation properties of titanium nitride and titanium-aluminum nitride materials—A perspective for high temperature air-stable solar selective absorber applications.
- [2] Ph. Roquiny, F. Bodart and G. Terwagne (1999). "Surface and Coatings Technology", 116–119 ( 1999) 278–283. Belgium : Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C.
- [3] Laurette Combadiere and Jean Machet (1995). "Surface and Coatings Technology", 88 (1996) 17-27. France : Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of the substrate temperature on structure, composition and morphology of the films.
- [4] Li-Jian Meng and M.P. dos Santos (1996). "Surface and Coatings Technology", 90 (1997) 64-70. Portugal : Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures.
- [5] Duh, J.G. and Doong and J.C. (1993). "Surface and Coating Technology", Vol. 56 (1993) 257-266. Structure, Hardness and Adhesion in electroless nickel interlayer modified TiN coating on mild steel.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# The influence of N<sub>2</sub> partial pressure on color, mechanical, and corrosion properties of TiN thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering

Pisitpat Nimnual<sup>1,a\*</sup>, Aparporn Sakulkalavek<sup>1</sup> and Rachsak Sakdanuphab<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

<sup>2</sup>College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

<sup>a</sup>pisipat@gmail.com, <sup>b</sup>ksaparpo@kmitl.ac.th, <sup>c</sup>ksracha@kmitl.ac.th

**Keywords:** Titanium nitride, dc reactive magnetron sputtering, corrosion.

**Abstract.** Multi-functional thin films have gained increasing importance in a decorative application. Among the available material, titanium nitride (TiN) thin film is interesting due to its golden color and mechanical resistance. Beside their properties, the corrosion property of TiN films is mainly considered in order to extend the life time. In this work, the TiN thin films were deposited on 3x3 cm<sup>2</sup> Si(100) substrates by dc reactive magnetron sputtering technique. The effects of N<sub>2</sub> partial pressure (P<sub>N<sub>2</sub></sub>) on deposited film properties such as microstructure, surface morphology, color, mechanical and corrosion properties were investigated. We found that the crystal structure of the TiN films exhibit the (200) preferred orientation. The color of TiN films change from gold-yellow to gold-red colors by increasing of N<sub>2</sub> partial pressure that could be explained by Drude model. The TiN films have smoother surface when the N<sub>2</sub> partial pressure increases. Standard corrosion tests in artificial sweat solution show the corrosion current density (*i<sub>corr</sub>*) in the range between 0.25 to 4.25 μA/cm<sup>2</sup> and the polarization resistance increases with increasing of N<sub>2</sub> partial pressure. The highest hardness of the film is approximately 40 GPa with elastic modulus of 340 GPa. We conclude that N<sub>2</sub> partial pressure correlates with color, mechanical property and corrosion resistance of TiN films, which were optimized to use in decorative application.

## Introduction

In present, decorative coating and hard coating are important on surface development by increasing yields and life time of protective surface. Physical vapor deposition (PVD) process, such as thermal evaporation, arc vapor deposition, and magnetron sputtering, are well-known techniques for coating thin films. Among these techniques, the magnetron sputtering has many advantages over other methods because the technique is scalable and yields homogeneous coat even over a large surface area [1]. In addition, various parameters in the deposition process can be easily controlled to achieve good physical and chemical properties. Titanium nitride thin film is a candidate for this application, since it has an excellent thermal and chemical stabilities, low friction, hardness, and corrosion resistant as well as beautiful golden color [2,3]. Due to the many advantages of titanium nitride, it is a good candidate to apply on decorative coating application such as earring, watchband, and eye glass frame. Most researchers focus on fabrication process on TiN thin films by developing the crystal structure and mechanical properties (hardness). The findings from their work are summarized below. Ph. Roquiny *et al.* use the dc reactive magnetron sputtering technique to deposit TiN thin films by vary the N<sub>2</sub>:Ar gas ratios at a low temperature (< 100 °C). The colors of the films change from metallic silver to yellow-gold when increase the N<sub>2</sub> gas ratio and then change to red-brown at high N<sub>2</sub> gas ratio. They explain the variation of TiN colors by using Lorentz-Drude theory [4]. The theory describes the relationship between plasma frequency and the number of carriers in material, corresponding to the wavelength of visible colors. L. Combadiere *et al.* study the effects of substrate temperature on crystal structure and surface morphology of TiN thin films deposited by magnetron sputtering technique [5]. They found that the crystal orientation of TiN thin films depend

on the substrate temperature. By increasing the temperature above 300 °C, the TiN thin films exhibit high crystal quality and enhance the (311), (111) and (200) preferred orientation. The substrate temperature is an important parameter to increase the energy of Ti and N atoms during the in the formation process. Stoichiometric and sub-stoichiometric titanium nitride (TiN<sub>x</sub>) thin films have been studied only basic properties such as hardness, phase composition and lattice distortion [6-10]. However the chemical corrosion resistant has a few studies and the results is not quite clear and correlate with physical properties. L.A. Rocha *et al.* reported the structural and corrosion behavior of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films [11]. The corrosion resistance of TiN<sub>x</sub> films fluctuates with the atomic percent nitrogen. They found that 30 at.% N show the best corrosion resistance. The fine-grain and compact structure grains support the good corrosion resistance. In this work, The influence of N<sub>2</sub> partial pressure on color, mechanical, and corrosion properties of TiN thin films were investigated by dc reactive magnetron sputtering technique. Our findings of correlation between N<sub>2</sub> partial pressure and their film properties, can be used to optimize the deposition process of TiN thin films for decorative application.

### Methodology

Titanium nitride thin films (TiN) were deposited on silicon wafer (Si-100) substrates by DC reactive magnetron sputtering from titanium target (Ti: 99.995%). The Si substrates were cleaned by a conventional RCA recipe and were subsequently taken to the sputtering chamber. The vacuum chamber was evacuated down to 1.0x10<sup>-5</sup> mbar. Argon gas (Ar: 99.9995%) and nitrogen gas (N<sub>2</sub>: 99.9995%) were used as working gas and reactive gas, respectively. The nitrogen partial pressures (P<sub>N2</sub>) in the deposition process were studied at 4 x 10<sup>-4</sup> mbar, 8 x 10<sup>-4</sup> mbar, 1.6 x 10<sup>-3</sup> mbar and 2.0 x 10<sup>-3</sup> mbar, using the constant total pressure (P<sub>total</sub>) of 4.0 x 10<sup>-3</sup> mbar and constant sputtering power of 300W. The substrate was pre-heated by halogen lamp at 350 °C for 45 minutes. The thickness of TiN films were controlled at 4.0 μm by the former experimental calibration. The structural and surface morphological properties of TiN thin films were determined by grazing x-ray diffraction (Bruker D8 Advance) and atomic force microscopy (Park system XE-100), respectively. Hardness and elastic modulus were obtained by nano-indentation method (Hysitron TI Premier MultiScale). Corrosion property was measured with a DC potentiostat (Autolab PGSTAT302N) in artificial sweat solution (pH = 4.2). Polarization curves were obtained by sweeping the potential from a value of -400 to 800 mV and the sweep rate setting was 3 mV/s. The physical property and corrosion resistance of TiN films were used to obtain the optimization of the nitrogen partial pressures in deposition process.

### Result and Discussion

The color of TiN thin films on Si-wafer with different P<sub>N2</sub> was taken by digital camera (Canon IXY 400F) as shown in Fig.1. We found that the colors of the film are different with the increasing of P<sub>N2</sub> from yellow-gold to red-brown. This result agrees with the previous work from Ph. Roquiny *et al.* [4]. The feature of color can be described by the Lorentz-Drude theory. The plasma frequency (ω<sub>p</sub>) relates to electron density in metal (n), electron charge (e), effective mass

(m\*) and permittivity of free space (ε<sub>0</sub>), which and can be written in the equation,  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0}}$ . In

deposition process, the increasing of P<sub>N2</sub> affects to the decreasing of sputtered atom (Ti atom) from target and thus increase the probability of nitrogen ions to react with Ti. The chemical composition of the film changes from metal to metal-nitride which leads to decrease the electron density (n) From the Eq<sup>n</sup>, the plasma frequency of the TiN film with low P<sub>N2</sub> was calculated (ω<sub>p</sub> = 3.58x 10<sup>15</sup> s<sup>-1</sup>). The frequency is nearly the yellow frequency (wavelength 525 nm) and the film shows yellow color. The plasma frequency of the TiN film with high P<sub>N2</sub> was calculated (ω<sub>p</sub> = 2.689 x 10<sup>15</sup> s<sup>-1</sup>), corresponding with wavelength 700 nm (ω<sub>p</sub> = 3.58x 10<sup>15</sup> s<sup>-1</sup>) and the film show red-brown color.

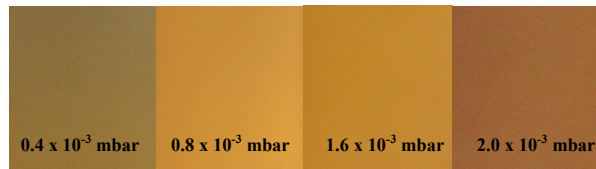


Figure 1 Photograph of TiN films colors on Si substrate deposited with different nitrogen partial pressure ( $P_{N_2}$ ).

The surface morphology of deposited TiN films obtained by atomic force microscope (AFM) in noncontact mode is shown in Fig. 2. The increasing of  $P_{N_2}$  in sputtering process of TiN thin films enhances fine-grain and smooth surface. This result can be explained by a deposition mechanism of TiN films on the substrate. In general, when increase the reactive gas ( $N_2$ ), the working gas (Ar) is also decreased due to keeping the total pressure (keeping the mean free path of sputtering atoms and gas ions). The sputtered atom (Ti) from  $Ar^+$  decreases, and Ti could diffuse longer and react with nitrogen ions because the collision between sputtered atoms was reduced. Therefore the deposition rate and root mean square roughness (Ra) decrease. The roughness of deposited TiN films is in the range of 5.78-7.46 nm (Ra of Si substrate below 2 nm)

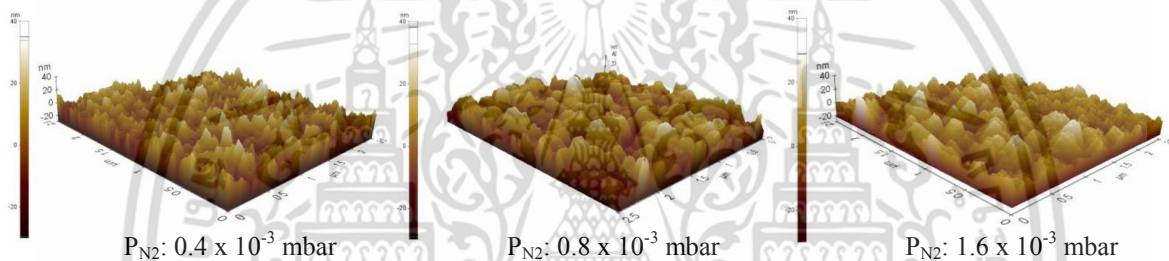


Figure 2 Surface morphology of TiN thin films on Si substrate with different  $P_{N_2}$ .

From grazing XRD pattern, the TiN thin films show the polycrystalline structure with the crystal orientation at (111) and (200) corresponding with  $2\theta$  at  $36.6^\circ$  and  $42.59^\circ$  respectively (JCPDS-381420) as shown in Fig.3. Lattice parameter and d-spacing were calculated by using Bragg's law  $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$  with  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  at (200) preferred orientation. Lattice constant and d-spacing of TiN films are slightly difference by varying nitrogen partial pressure in this study. D-spacing is between  $2.108 \text{ \AA}$  and  $2.126 \text{ \AA}$  and lattice constant is between  $4.217 \text{ \AA}$  and  $4.252 \text{ \AA}$ . The lattice constant is nearly the same as reference data JCPDS-381420 ( $4.241 \text{ \AA}$ ).

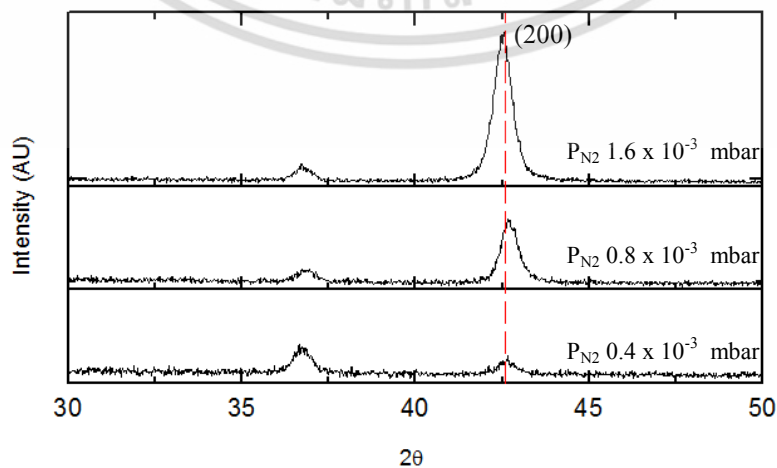


Figure 3 Grazing XRD pattern of TiN thin films deposited by varying nitrogen partial pressure of  $P_{N_2}$ .

Nano-indentation testing is used to measure hardness and elastic modulus of TiN thin films. Testing conditions have an applied test force of 1300  $\mu\text{N}$ , duration time of test force of 2 seconds and indentation rate of 260  $\mu\text{N/s}$ . Figure 4(a) shows the relation between test force and indentation depth. The maximum depth was observed at  $P_{\text{N}_2}$  of  $4 \times 10^{-4}$  mbar and the indentation depth decrease with the increasing of  $P_{\text{N}_2}$  as seen in Fig.4(a). The higher indentation depth indicates the lower hardness or indentation resistance. Therefore the highest hardness of TiN film is found at  $P_{\text{N}_2}$  of  $1.6 \times 10^{-3}$  mbar. The force-indentation depth curve was used to calculate hardness and elastic modulus as seen in Fig.4(b). The hardness and the elastic modulus of TiN films correlate with  $P_{\text{N}_2}$  in the same direction. The highest hardness of the TiN film is nearly 40 GPa with the elastic modulus of 340 GPa.

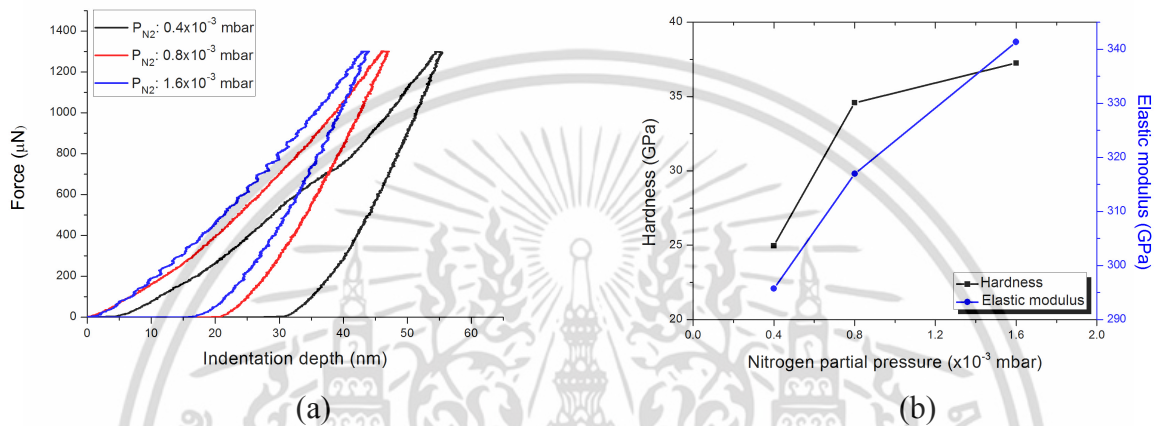


Figure 4 (a) Relationship between test force and indentation depth of TiN thin films deposited and (b) hardness and elastic modulus with different  $\text{N}_2$  partial pressure.

The electrochemical tests were carried out at room temperature in an artificial sweat solution, (pH = 4.2), containing of 7.5 g/l NaCl; 1.2 g/l KCl; 1 g/l  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (urea) and 1 ml/l  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (lactic acid). All measurements were conducted in a standard three-electrode cell. Figure 5(a) presents the range of variation of the polarization curves representative of the behavior of each film.

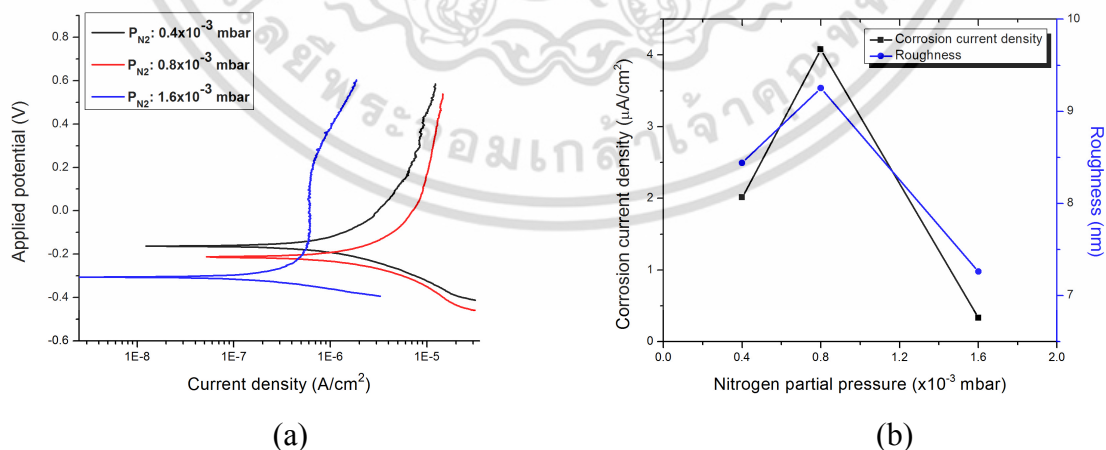


Figure 5 (a) show the polarisation curves of TiN thin films deposited and (b) corrosion current density and roughness with different  $\text{N}_2$  partial pressure.

From the polarisation curves, the electrochemical parameters were determined and show in Fig. 5(b), the corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ) with the amount of  $P_{\text{N}_2}$  is presented. In this graph, the film roughness with the amount of  $P_{\text{N}_2}$  is also plotted.  $i_{\text{corr}}$  is commonly utilized as an important parameter to evaluate the kinetics of corrosion reactions. A first remark should be made to the fact that the  $i_{\text{corr}}$  are always relatively low in magnitude, being in all cases lower than to  $4.25 \mu\text{A/cm}^2$ . As

it can be observed, the  $TiN_x$  thin film prepared with the  $P_{N_2}$  of  $1.6 \times 10^{-3}$  mbar exhibits the lowest corrosion current ( $I_{corr}$ ), indicating that it is the best film for corrosion resistant coating. We can conclude that, in general, TiN films have a strong protective characteristic when applied to Si substrate. L.A. Rocha, *et al.* [11] suggested that the microstructure is likely to play an important role on the definition of the corrosion behavior of TiN thin film. Again, as referred above, the graph still shows that the variation in film roughness does explain by itself the variations in corrosion current. These results indicated that the film with the smooth surface could be higher corrosion resistance than the film with rough surface. Our results agree with the previous from L.A. Rocha *et al.* [11].

### Conclusion

In conclusion, TiN thin films with golden color, high hardness and good corrosion resistance were obtained by optimizing the nitrogen partial pressure ( $P_{N_2}$ ) in dc reactive magnetron sputtering process. The TiN films would be enhanced mechanical property and corrosion resistance by deposited with high  $P_{N_2}$ , but the color would deteriorate to undesired color (gold-red). By optimized ( $P_{N_2}=1.6 \times 10^{-3}$  mbar), the highest hardness is obtained at about 40 GPa and the corrosion current density ( $i_{corr}$ ) is about  $0.25 \text{ mA/cm}^2$ . Our result shows the feasibility to use TiN film in decorative application.

### References

- [1] Krishna Seshan, Handbook of Thin Film Deposition, third ed., Waltham, 2012.
- [2] D.A. Glocker, S.I. Shah, Handbook of Thin Film Process Technology, 2, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [3] H. Randhawa, Hard coating for decorative applications, Surf. Coat. Technol.36 (1998) 829.
- [4] Ph. Roquiny, F. Bodart, G. Terwagne, Colour control of titanium nitride coating produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 278-283.
- [5] L. Combadiere, Study and control of both target-poisoning mechanisms and reactive phenomenon in reactive planar magnetron cathodic sputtering of TiN, Surf. Coat. Technol.82 (1996)145-157.
- [6] Y. Igasaki, H. Mitsuhashi, K. Azuma, T. Muto, Structure and Electrical Properties of Titanium Nitride Films, Jpn. J. Appl. Phys 17(1) (1978) 85-96.
- [7] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide I: Influence of process parameters on film composition, Thin Solid Film 105 (1983) 353-366.
- [8] J. Stanislav, J. Sikac, M. Cermak, Properties of magnetron-deposited polycrystalline TiN layers. Thin Solid Film 191 (1990) 255-273.
- [9] G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, K.H. Kloos, Comparison of fundamental properties of r.f.-sputtered  $TiN_x$  and  $HfN_x$  coatings on steel substrates, Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 135-142.
- [10] M. Kawamura, Y. Abe, H. Yanagisawa, K. Sasaki, Characterization of TiN films prepared by a conventional magnetron sputtering system: influence of nitrogen flow percentage and electrical properties, Thin Solid Film 287 (1996) 115-119.
- [11] L.A. Rocha, E. Ariza, J. Ferreira, F. Vaz, E. Ribeiro, L. Rebouta, E. Alves, A.R. Ramos, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films, Surf. Coat. Technol. 180-181 (2004) 158-163.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายพิสิษฐพัชญ์ นิมนวล
วัน เดือน ปีเกิด	9 ตุลาคม 2533
ที่อยู่ปัจจุบัน	40/1 ม. 4 ต.ดอนเจดีย์ อ.ดอนเจดีย์ จ.สุพรรณบุรี 72170
ประวัติการศึกษา	ปี 2555 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกียรตินิยม 3.14 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	1. ทุนอุดหนุนการศึกษาแบบมีค่าครองชีพของคณะวิทยาศาสตร์ 2014 2. ทุนอุดหนุนการศึกษาของคณะวิทยาศาสตร์ 2013 3. ทุนเยาวชนคุณภาพแห่งปี 2012
ผลงานทางวิชาการ	1. การประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษาระดับชาติและนานาชาติ ครั้งที่ 4 ชื่อบทความวิจัย “ผลของอัตราส่วนแก๊สอาร์กอนต่อแก๊สไนโตรเจนที่มีผลต่อสีและคุณสมบัติการกัดกร่อนของฟิล์มบางไทเทเนียมไนไตรด์ที่เคลือบโดยวิธีดีซีรีแอคทีฟแมกนีตรอนสปีดเตอริง” 2. The 8 <sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Technology (MSAT-8) “The Influence of N <sub>2</sub> Partial Pressure on Color, Mechanical, and Corrosion Properties of TiN Thin Films Deposited by Dc Reactive Magnetron Sputtering”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้